

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KAMILA COLOMBO

**COMPOSTOS LAMELARES COM POTENCIAL ATIVIDADE CATALÍTICA
EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÓLEO DE SOJA**

CURITIBA

2017

KAMILA COLOMBO

**COMPOSTOS LAMELARES COM POTENCIAL ATIVIDADE CATALÍTICA
EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÓLEO DE SOJA**

Tese apresentada como requisito à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2017

C718c

Colombo, Kamila

Compostos lamelares com potencial atividade catalítica em reações de transesterificação metílica de óleo de soja / Kamila Colombo. – Curitiba, 2017.
126 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto.

Coorientador: Fernando Wypych.

1. Ciência dos materiais. 2. Biodiesel. 3. Molibdato. 4. Tungstato. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Wypych, Fernando. IV. Título.

CDD: 620.11



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº90

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e quatro de Agosto de dois mil e dezessete às 13:00 horas, na sala Auditório CEHPAR, Campus Politécnico da UFPR, foram instalados os trabalhos de arguição da doutoranda **KAMILA COLOMBO** para a Defesa Pública de sua tese intitulada **COMPOSTOS LAMELARES COM POTENCIAL ATIVIDADE CATALÍTICA EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METILICA DE OLEO DE SOJA**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: FERNANDO WYPYCH (UFPR), CYRO KETZER SAUL (UFPR), VINICYUS RODOLFO WIGGERS (FURB), ANDRE BELLIN MARIANO (UFPR), THEOTONIO MENDES PAULIQUEVIS JUNIOR (UNIFESP). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação da aluna. A doutoranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, FERNANDO WYPYCH, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 24 de Agosto de 2017.


FERNANDO WYPYCH

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


CYRO KETZER SAUL

Avaliador Interno (UFPR)


VINICYUS RODOLFO WIGGERS

Avaliador Externo (FURB)


ANDRE BELLIN MARIANO

Avaliador Interno (UFPR)


THEOTONIO MENDES PAULIQUEVIS JUNIOR

Avaliador Externo (UNIFESP)

***Dedico este trabalho, ao meu pai, Miguel Colombo (in memoriam), a minha
mãe Claudia Choinaski, minha irmã Karolise Colombo e meus sobrinhos
Jhonatan e Murilo Zanutelli.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todos os dias dar forças e saúde para vencer todas as barreiras e desafios.

A CAPES que através da bolsa de pesquisa possibilitou o desenvolvimento dessa tese.

Ao Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais da UFPR que auxiliou e corroborou no auxílio à aprendizagem, disponibilizando toda sua estrutura e pessoas competentes.

Aos professores do PIPE que durante o doutorado me auxiliaram na aprendizagem.

Aos orientadores Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto e ao Prof. Fernando Wypych pela orientação, por ampliar meus conhecimentos, pela paciência, pelas ideias, pela compreensão e por me guiarem neste trabalho..

Ao André e a Rubia do Laboratório de Cromatografia do LACAUT pelas caracterizações por cromatografia em fase gasosa das amostras de teor de ésteres.

Ao pessoal do Centro de Microscopia da UFPR que sempre me trataram com todo respeito e atenção.

As bolsistas e colegas, Claudiane e Jéssica por toda a ajuda durante os meses de execução de experimentos.

Ao LAMIR pelas análise de DRX.

Ao LACTEC e ao Angelo do departamento de Química pelas análises de TGA e DSC.

A toda equipe do LACAUT pela amizade e por sempre estarem dispostos a ajudar. Em especial aos amigos Cris, Fulvy, Fran, Miti, Renato, Gui e Pati.

Aos meus colegas da PUC-PR por todo apoio e incentivo.

Agradeço também aos meus colegas de laboratório, LAQMA. Ao Swami por todo conhecimento e ajuda no desenvolvimento desse trabalho. A Silvia que me ensinou grande parte do que sei hoje sobre compostos lamelares, pela paciência e amizade. A Suélen e ao Roger que se tornaram grandes amigos e conselheiros, e por realizarem as análises de DRX. Ao Henrique pela disposição em ajudar, discutir os resultados e compartilhar seu conhecimento. A Karen, por todo auxílio nas

duvidas mais pertinentes, pela amizade e momentos de descontração. A Ravena, Lilian, Neffer e Rodrigo por todos momentos de descontração, troca de conhecimento e amizade.

Aos amigos fora da universidade que proporcionam momentos de alegria e descontração nas horas mais necessárias.

Aos meus pais, Miguel Colombo (in memoriam) e Claudia Choinaski, pela confiança, encorajamento e pelo exemplo dado.

A minha irmã, Karolise Colombo Zanotelli, e ao meu cunhado Daniel Zanotelli por toda cumplicidade e ajuda em todas as dificuldades enfrentadas.

Agradeço a todos que diretamente ou indiretamente ajudaram e colaboraram para esse trabalho.

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias”

(Roberto Shinyashiki)

RESUMO

Catalisadores atuando em meio heterogêneo facilitam o processo de separação dos sólidos e dos produtos de reação, permitindo o seu reuso e/ou reciclagem. As matrizes mais utilizadas para a intercalação de espécies aniônicas com atividade catalítica são os hidróxidos duplos lamelares (HDL), os hidroxissais lamelares (HSL) e os hidroxissais duplos lamelares (HSDL), possuindo respectivamente as formulações genéricas: $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$, $M^{2+}(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$ e $M_a^{2+}_{1-y}M_b^{2+}_y(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$ onde M^{2+} e M^{3+} são metais divalentes e trivalentes, A^{n-} , o ânion intercalado e M_a^{2+} e M_b^{2+} representam os dois metais da estrutura. O presente trabalho teve como objetivo a intercalação dos ânions molibdato (MoO_4^{2-}) e tungstato (WO_4^{2-}) em HDL de Mg/Al e HSDL de Zn/Ni, Zn/Co, Zn/Cu, obtidos por diferentes métodos, essas sínteses foram realizadas de forma inédita. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TGA/DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Raman. Após caracterização, os materiais foram investigados como catalisadores para a reação de transesterificação metílica de óleo de soja, sendo os HSDL nunca usados para esta finalidade. As técnicas analíticas mostraram o sucesso na intercalação dos íons cloreto, molibdato e tungstato, tendo íons carbonato como contaminante. No caso dos HDL o material não apresentou atividade catalítica; os HSDL de Zn/Co, Zn/Cu não intercalaram ânions molibdato, porém apresentaram elevada atividade catalítica; e o HSDL Zn/Ni intercalou os ânions molibdato e tungstato. Os materiais sólidos se mostraram ativos, onde conversões elevadas foram obtidas e melhoradas com a intercalação dos ânions. Os catalisadores obtidos são de fácil separação do meio reacional e preservam sua estrutura após vários ciclos de reação.

Palavras Chave: compostos lamelares, intercalação, biodiesel, molibdato, tungstato, transesterificação.

ABSTRACT

Catalysts acting in heterogeneous medium facilitate the separation of solids and reaction products, allowing their reuse or recycling. The matrices more frequently used for the intercalation of anionic species with catalytic activity are the layered double hydroxides (HDL), the layered hydroxide salts (HSL) and the layered double hydroxide salts (HSDL), respectively, having the following generic formulations: $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$, $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$ e $M^{2+}_{a1-y}M^{2+}_{b2+y}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$ where M^{2+} and M^{3+} are divalent and trivalent metals, A^{n-} , the intercalated anion and M^{2+}_a and M^{2+}_b represent the two metals of the structure. The aim of the present work was to intercalate molybdate (MoO_4^{2-}) and tungstate (WO_4^{2-}) anions into Mg/Al HDL and Zn/Ni, Zn/Co, Zn/Cu HSDL obtained by different methods these syntheses were carried out in an unprecedented way. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TGA/DSC), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy. After characterization, the materials were investigated as catalysts for the methyl transesterification reaction of soybean oil, HSDL were never used for this purpose. The analytical techniques showed the success in the intercalation of chloride, molybdate and tungstate ions, having carbonate ion as contaminant. In the case of HDL, the material present no catalytic activity; the HSDL of Zn/Co, Zn/Cu did not intercalate molybdate anion, but presented catalytic activity; and HSDL of Zn/Ni intercalated the molybdate and tungstate anions. The solid materials were active, where high conversions were obtained and improved with the anions intercalation. The obtained materials are easy to separate from the reaction medium and preserve their structure in several cycles of reaction.

Keywords: layered compounds, intercalation, biodiesel, molybdate, tungstate, transesterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Nomenclatura comumente utilizada para compostos lamelares	31
Figura 2: Estrutura da brucita: vista lateral (A) e vista superior (B)	32
Figura 3: Visão lateral da estrutura de um HDL genérico	33
Figura 4: Representação dos diversos polítipos de HDL. Os ânions intercalados foram omitidos para facilitar a visualização.....	35
Figura 5: Estruturas dos HSL tipo I e II, a partir da classificação de Louer.....	36
Figura 6: Reação de Transesterificação de óleos vegetais.....	41
Figura 7: Diagrama das espécies de molibdênio de acordo com o pH	44
Figura 8: Equilíbrio entre compostos de tungstatos em solução aquosa.....	46
Figura 9: Difrátogramas de raios X dos HDL Mg/Al-Cl (a), Mg/Al-MoO ₄ -SD (b), Mg/Al-MoO ₄ -Ti10 (c) e Mg/Al-MoO ₄ -Ti9 (d).....	59
Figura 10: Espectros de FTIR dos compostos Mg/Al-Cl (a), Mg/Al-MoO ₄ -SD (b), Mg/Al-MoO ₄ -Ti10 (c) e Mg/Al-MoO ₄ -Ti9 (d).	61
Figura 11: Espectros Raman dos HDL Mg/Al-Cl (a), Mg/Al-MoO ₄ -SD (b), Mg/Al-MoO ₄ -Ti10 (c) e Mg/Al-MoO ₄ -Ti9(d).	62
Figura 12: Curvas de análise térmica dos HDL Mg/Al-Cl (a), Mg/Al-MoO ₄ -SD (b), Mg/Al-MoO ₄ -Ti10 (c) e Mg/Al-MoO ₄ -Ti9 (d).	63
Figura 13: Difrátogramas de raios X do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c). * = Al do porta-amostras.	67
Figura 14: Espectros de FTIR do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons molibdato em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c).	68
Figura 15: Espectros Raman do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons molibdato em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c).	69
Figura 16: Curvas de TGA/DTG do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons molibdato em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c).	70
Figura 17: Imagens de MEV (com ampliações de 10 kx e 20 Kx) e espectros de EDS (abaixo) do HAZN (A,B), HZN-MoO ₄ - 8,2 (C,D) e HZN-MoO ₄ - 8,8 (E,F).	72
Figura 18: Imagens de MEV com a região dos 5 espectros coletados para o HZN-MoO ₄ - 8,8.....	74

Figura 19: Esquema das etapas realizadas para síntese do catalisador utilizado nos testes de atividade catalítica para produção de alquil ésteres.....	76
Figura 20: Gráficos de superfície de resposta com 7,5% de catalisador.....	79
Figura 21: Difrátogramas de raios X do material HZN-MoO ₄ -8,8 (a), após calcinação à 250 °C (b), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (c), primeiro reuso (d), segundo reuso (e).	80
Figura 22: Espectros de FTIR do composto HZN-MoO ₄ -8,8 após calcinação a 250 °C (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c).....	81
Figura 23: Conversão em éster para um uso e 2 reusos do catalisador HZN-MoO ₄ -8,8 calcinado, CT: conversão térmica; MoO ₄ : quantidade de molibdato de sódio intercalado; HZN-MoO ₄ -8,8: composto sem calcinação; cal 1, 2 e 3: primeiro, segundo e terceiro usos do HZN-MoO ₄ -8,8 calcinado.....	82
Figura 24: Esquema das etapas realizadas para síntese do catalisador calcinado a 400 °C utilizado nos testes de atividade catalítica para produção de alquil ésteres.	83
Figura 25: Difrátogramas de raios X do material HZN-MoO ₄ -8,8 (a), após calcinação à 250 °C (b), após a calcinação a 400 °C (c)	84
Figura 26: Superfície de resposta gráficos com 7,5% de catalisador.....	86
Figura 27: Difrátogramas de raios X do material HAZN (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c), segundo reuso (d). * = porta amostras de Al.....	87
Figura 28: Espectros de FTIR do composto HAZN (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c), segundo reuso (d).	88
Figura 29: Conversão em éster para um uso e 2 reusos do catalisador HAZN. CT: conversão térmica; HAZN 1, 2 e 3: primeiro, segundo e terceiro uso do HAZN.....	89
Figura 30: Curva de conversão vs tempo realizada para 5 h de reação com uma temperatura de 110 °C (a), 120 °C (b), 130 °C (c), 140 °C (d) e 150 °C (e) utilizando as condições otimizadas do catalisador HZN-MoO ₄ -8,8 calcinado a 250 °C.....	90
Figura 31: Difrátogramas de raios X do composto HAZN (a) e após reação de	

troca iônica com tungstato de sódio em pH = 8,6 por 24 h (b) e 48 h (c). * = Al do porta-amostras.	90
Figura 32: Espectros de FTIR do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons tungstato em pH=8,6 por 48 h (b).	91
Figura 33: Espectros Raman do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons tungstato pH=8,6 por 24 h (b) e 48 h (c).	92
Figura 34: Curvas de TGA/DSC do composto HAZN-W.	93
Figura 35: Imagens de MEV (com ampliações de 10 kx e 20 kx A, B) e espectros de EDS (abaixo).	95
Figura 36: Esquema das etapas realizadas para síntese do catalisador calcinado a 250 °C e 400 °C utilizado nos testes de atividade catalítica para produção de alquil esterres	97
Figura 37: Difrátogramas de raios X do composto HZN-W (a) e após calcinação a 250 °C (b) e a 400 °C (c).	97
Figura 38: Difrátogramas de raios X do composto HAZCo (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH =8 (b) pH=9 (c) e pH=12 (d).	98
Figura 39: Espectros de FTIR do composto HAZCo (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH =9 (b) pH=12 (c).	99
Figura 40: Curvas de TGA/DSC do composto HAZCo.	100
Figura 41: Imagens de MEV (com ampliações de 50 kx e 100 kx respectivamente) e espectros de EDS (abaixo) do HAZCo.	102
Figura 42: Superfície de resposta gráficos com 7,5% de catalisador.	104
Figura 43: Difrátogramas de raios X do material HAZCo (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (1° ciclo) (b), primeiro reuso (2° ciclo) (c) e segundo reuso (3° ciclo).	105
Figura 44: Espectros de FTIR do composto HAZCo (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (1° ciclo) (b), primeiro reuso (2° ciclo) (c), segundo reuso (3° ciclo) (d).	106
Figura 45: Conversão em éster para um uso (1° ciclo) e 2 reusos (2° e 3° ciclo) do catalisador HAZCo. CT: conversão térmica; HAZCo 1, 2 e 3: primeiro, segundo e terceiro uso do HAZCo.	107

Figura 46: Difractogramas de raios X do composto HAZCu (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH =8 (b) pH=9 (c) e pH=12 (d).....	108
Figura 47: Espectros de FTIR do composto HAZCu (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH =8 (b), pH=9 (c) e pH=12 (d).....	109
Figura 48: Curvas de TGA/DSC do composto HAZCu.	110
Figura 49: Imagens de MEV (com ampliações de 50 Kx e 100 Kx) e espectros de EDS (abaixo) do HAZCu.....	111
Figura 50: Superfície de resposta gráficos com 7,5% de catalisador.....	114
Figura 51: Difractogramas de raios X do material HAZCu (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c), segundo reuso (d).	114
Figura 52: Espectros de FTIR do composto HAZCu (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c), segundo reuso (d).	115
Figura 53: Conversão em éster para um uso e 2 reusos do catalisador HAZCu. CT: conversão térmica; HAZCu 1, 2 e 3: primeiro, segundo e terceiro uso do HAZCu.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições operacionais e conversões obtidas com diferentes HDL	39
Tabela 2: Níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial total 2^3 com ponto central	56
Tabela 3: Níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial total com pontos centrais.....	56
Tabela 4: Delineamento fatorial total 2^3 com 3 pontos centrais para a produção de ésteres metílicos	57
Tabela 5: Percentual atômico dos elementos nos compostos HDL Mg/Al-Cl (a), HDL Mg/Al-MoO ₄ - síntese direta (b), HDL Mg/Al-MoO ₄ - troca iônica (c) e (d).	65
Tabela 6: Resultado da análise de EDS para a amostra HZN-Mo-8,8 feita em 4 regiões pontuais	75
Tabela 7: Resultados da transesterificação obtidas com o planejamento fatorial total aplicado com o HZN-MoO ₄ -8,8 como catalisador	76
Tabela 8: Efeitos das variáveis isoladas e suas interações.	77
Tabela 9: Análise de Variância.....	78
Tabela 10: Resultados da Transesterificação obtidas com o planejamento fatorial total aplicado com o HAZN como catalisador	84
Tabela 11: Efeitos das variáveis isoladas e suas interações.	85
Tabela 12: Análise de Variância.....	85
Tabela 13: Resultados da Transesterificação obtidas com o planejamento fatorial total aplicado com o HAZCo como catalisador	103
Tabela 14: Efeitos das variáveis isoladas e suas interações.	103
Tabela 15: Análise de Variância.....	104
Tabela 16: Resultados da conversão da reação de transesterificação obtidas com o planejamento fatorial total aplicado com o HAZCu como catalisador	112
Tabela 17: Efeitos das variáveis isoladas e suas interações.	112
Tabela 18: Análise de Variância.....	113
Tabela 19: Comparação de atividade dos catalisadores sintetizados.....	117

NOMENCLATURA: Abreviaturas e Siglas

Cal: calcinado

Cat: catalisador

CT: conversão térmica

DRX: Difração de Raios X

FTIR: Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HAZCo: hidroxiacetato de zinco e cobalto

HAZCu: hidroxiacetato de zinco e cobre

HAZN: hidroxiacetato de zinco e níquel

HZCo-MoO₄: hidroxissal duplo lamelar de zinco e cobalto intercalado com molibdato

HZCu-MoO₄: hidroxissal duplo lamelar de zinco e cobre intercalado com molibdato

HDL Mg/Al-Cl: hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio com íon cloreto

HDL Mg/Al-MoO₄-SD: hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio intercalado com molibdato através da síntese direta

HDL Mg/Al-MoO₄-TI10: hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio intercalado com molibdato através da troca iônica a pH 10

HDL Mg/Al-MoO₄-TI9: hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio intercalado com molibdato através da troca iônica a pH 9

HDL: Hidróxidos Duplos Lamelares

HSDL: Hidroxissais Duplos Lamelares

HSL: Hidroxissais Lamelares

HZNMoO₄-8.2: hidroxissal duplo lamelar de zinco e níquel intercalado com molibdato à pH 8,2

HZNMoO₄-8.8: hidroxissal duplo lamelar de zinco e níquel intercalado com molibdato à pH 8,8

HZN-W: hidroxissal duplo lamelar de zinco e níquel intercalado com tungstato

HZN-W-24h: hidroxissal duplo lamelar de zinco e níquel intercalado com tungstato (tempo de troca iônica de 24 h)

HZN-W-48h: hidroxissal duplo lamelar de zinco e níquel intercalado com tungstato

(tempo de troca iônica de 48 h)

MEV-EDS: Microscopia Eletrônica de Varredura, acoplado a sonda de energia dispersiva

p. %: percentual em peso

RM: razão molar

T: temperatura

TGA/DSC: Análise Térmica (Análise termogravimétrica – TGA e calorimetria diferencial de varredura - DSC)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVO GERAL	29
1.2	OBJETIVO ESPECÍFICOS	29
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1	MATERIAIS LAMELARES	31
2.1.1	Hidróxidos Duplos Lamelares	33
2.1.2	Hidroxissais lamelares (HSL) e Hidroxissais lamelares duplos (HSLD).	35
2.2	COMPOSTOS LAMELARES E SEU USO COMO CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS	37
2.3	BIODIESEL	40
2.4	O ÂNION MOLIBDATO	43
2.5	O ÂNION TUNGSTATO	45
2.6	SISTEMA A SER ESTUDADO	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	MATERIAIS	49
3.2	SÍNTESES	49
3.2.1	Síntese do HDL Mg/Al-Cl	49
3.2.2	Síntese direta do HDL Mg/Al-Mo	50
3.2.3	Troca iônica do íon cloreto pelo íon molibdato	50
3.2.4	Síntese do hidroxiacetato de Zn/Ni.	51
3.2.5	Síntese do hidroxiacetato de Zn/Co.	52
3.2.6	Síntese do hidroxiacetato de Zn/Cu.	52
3.2.7	Troca iônica do íon acetato pelo íon molibdato	52
3.2.8	Troca iônica do íon acetato pelo íon tungstato.	53
3.3	CARACTERIZAÇÕES	53
3.3.1	Difração de Raios X (DRX)	53
3.3.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
3.3.3	Medidas de Análise Térmogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	54
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)	54
3.3.5	Espectroscopia Raman	54
3.3.6	Teor de Éster	54
3.4	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA	55

3.4.1	Calcinação dos produtos obtidos.....	55
3.4.2	Testes de Atividade Catalítica	55
3.4.3	Planejamento Fatorial Total.....	55
3.4.4	Curvas de Conversão	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1	HDL E HDL-MoO ₄	59
4.1.1	Difração de Raios X.....	59
4.1.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	60
4.1.3	Espectroscopia Raman	61
4.1.4	Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e calorimetria exploratória diferencial - DSC).....	62
4.1.5	Espectroscopia de dispersão de energia	64
4.1.6	Testes de Atividade Catalítica	65
4.2	HAZN E HAZN-MoO ₄	66
4.2.1	Difração de Raios X.....	66
4.2.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	67
4.2.3	Espectroscopia Raman	68
4.2.4	Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTG).....	69
4.2.5	Espectroscopia de dispersão de energia	71
4.2.6	Testes de Atividade Catalítica	75
4.3	HAZN E HZN-W	89
4.3.1	Difração de Raios X.....	89
4.3.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	91
4.3.3	Espectroscopia Raman	92
4.3.4	Análise térmica (termogravimetria – TGA e calorimetria exploratória diferencial - DSC).....	92
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura/ Espectroscopia de dispersão de energia ...	94
4.3.6	Testes de Atividade Catalítica	96
4.4	HAZCo E HZCo-MoO ₄	98
4.4.1	Difração de Raios X.....	98
4.4.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	99
4.4.3	Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e calorimetria exploratória diferencial - DSC).....	100

4.4.4	Espectroscopia de dispersão de energia	101
4.4.5	Testes de Atividade Catalítica	102
4.5	HAZCu E HZCu-MoO ₄	107
4.5.1	Difração de Raios X	107
4.5.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	108
4.5.3	Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e calorimetria exploratória diferencial - DSC).....	109
4.5.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia	110
4.5.5	Testes de Atividade Catalítica	111
4.6	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS	116
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	119
6	REFERÊNCIAS	121
7	APÊNDICE 1 – RELAÇÃO DE DISCIPLINAS CURSADAS	133
8	APÊNDICE 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	134

1 INTRODUÇÃO

O interesse por combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis (biocombustíveis) tem aumentado significativamente, nos últimos anos, devido à instabilidade político-econômica do mercado petrolífero e, sobretudo, ao apelo ambiental concernente à diminuição dos níveis de emissões gasosas provenientes da utilização de combustíveis de fontes não renováveis (FENG et al., 2010).

O processo comumente utilizado para a produção do ésteres metílicos (biodiesel) é baseado na reação de transesterificação de triacilgliceróis ou esterificação de ácidos graxos com álcoois de cadeia simples visando a obtenção de ésteres de ácidos graxos que apresentam propriedades físico-químicas compatíveis com o óleo diesel. Industrialmente, o biodiesel é produzido via catálise em meio homogêneo cujas limitações técnicas tem estimulado a pesquisa de rotas alternativas para sua produção, tais como: processo supercrítico, enzimático, de membranas, catálise em meio heterogêneo, entre outras (KOUZU et al., 2008).

Para diminuir o custo da produção de ésteres metílicos, muitos estudos são realizados para sua obtenção por catálise em meio heterogêneo, uma vez que este tipo de catálise apresenta uma série de vantagens se comparadas ao uso da catálise em meio homogêneo, das quais: a facilidade de separação do produto do meio reacional, possibilidade de recuperação do catalisador por simples filtração e consequente reutilização (SIMONETTI e CORTEZ, 2011).

Uma variedade de catalisadores tais como os óxidos de metais alcalino-terrosos, hidróxidos de metais alcalinos, hidróxidos ou sais suportados em alumina, zeólitas, Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) e alguns ácidos sólidos têm sido investigados (BRITO et al., 2009; ZENG et al., 2008). A principal vantagem do uso de catalisadores em meio heterogêneo é que os catalisadores não são solúveis nos ésteres metílicos, permitindo a operação em reatores contínuos (VELJKOVIC et al., 2009).

Diversos artigos publicados na literatura enfocam os HDL como compostos de alta atividade catalítica, após tratamentos variados. Muitos HDL sintetizados são submetidos a tratamento térmico acima de 250 °C, formando óxidos

nanoestruturados, de maior atividade catalítica nas reações de transesterificação para produção de ésteres metílicos (BRITO et al., 2009; ZENG et al., 2008).

Os HDL são uma classe importante de trocadores aniônicos. Devido à sua composição química variável e alta capacidade de troca aniônica, os HDL são substratos para a intercalação de várias espécies orgânicas e inorgânicas aniônicas no seu espaço interlamelar. Esta capacidade tem sido amplamente utilizada nos últimos anos para o desenvolvimento de materiais e aplicações em campos como a catálise em meio heterogêneo, fotocatalise, nanocompósitos poliméricos, tratamento de águas residuais, materiais para higiene pessoal, saúde, entre outros (CURSINO, 2010).

Há um interesse particular na intercalação de ânions de molibdato e tungstato, que apresentam atividade catalítica promissora, quando utilizados em meio homogêneo na forma de sais: Na_2MoO_4 ou Na_2WO_4 (NAKAGAKI et al. 2008). A intercalação desses ânions no espaço interlamelar dos HDL podem trazer novas características que estimulem o seu uso, principalmente se sua atividade catalítica for melhor do que na utilização em meio homogêneo. A síntese de HDL contendo o íon molibdato, por troca iônica, requer a síntese inicial do HDL com outros ânions que apresentam facilidade para serem substituídos, tais como o nitrato, cloreto ou acetato, e, em seguida, colocadas em contato com soluções aquosas de Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 .

Outra classe de materiais lamelares, pouco exploradas na literatura, são os Hidroxissais Lamelares (HSL) e os Hidroxissais Duplos Lamelares (HSDL). Estes materiais foram pesquisados quanto a atividade catalítica em reações de transesterificação em meio heterogêneo para produção de ésteres metílicos, e não existem relatos da síntese e caracterização desses materiais com as espécies aniônicas anteriormente citadas.

No presente estudo, HDL e HSDL foram sintetizados e caracterizados, com posterior reação de troca iônica dos respectivos íons pelos ânions molibdato e tungstato, os quais foram testados como catalisadores para produção de ésteres metílicos. Os catalisadores foram testados também após tratamento térmico para desidratação e desidroxilação, com temperaturas de 250 °C e 400 °C, respectivamente. Com o apresentado torna pertinente os seguintes objetivos:

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar compostos lamelares intercalados com os ânions molibdato e tungstato para avaliar a atividade catalítica nas reações de transesterificação metílica de óleo de soja em meio heterogêneo para a produção de ésteres metílicos. Os catalisadores sintetizados que mostraram maior potencial catalítico foram avaliados mediante planejamento fatorial, sendo que as condições reacionais foram otimizadas com subsequente obtenção de curvas de conversão.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Sintetizar o hidróxido duplo lamelar Mg/Al-Cl pelo método da coprecipitação; o hidroxacetato de Zinco-Níquel, Zinco-Cobre e Zinco-Cobalto pela reação Sal/óxido;
- Realizar a troca iônica de todos materiais sintetizados pelos ânions molibdato e tungstato;
- Realizar as caracterizações dos compostos antes e após a intercalação através das seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura, acoplado a sonda de energia dispersiva (MEV-EDS), Análise Térmica (Análise termogravimétrica – TGA e calorimetria diferencial de varredura - DSC) e Espectroscopia Raman.
- Realizar testes preliminares de atividade catalítica dos compostos para reações de transesterificação metílica de óleo de soja em meio heterogêneo e quantificar a porcentagem de éster nos produtos reacionais obtidos através de cromatografia em fase gasosa;
- Avaliar e otimizar, mediante planejamento fatorial, os fatores de maior influência na conversão do óleo em ésteres metílicos;
- Apresentar as curvas de conversão para as condições otimizadas;
- Avaliar a possibilidade de reutilização dos catalisadores recuperados após as reações de transesterificação e caracterizar os catalisadores recuperados após as

reações de transesterificação no intuito de avaliar a manutenção ou não das suas estruturas.

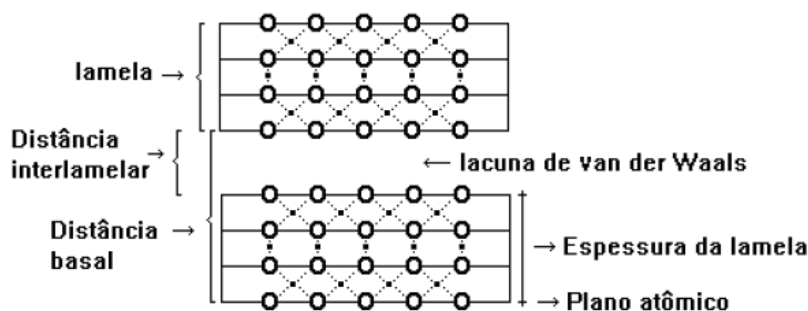
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MATERIAIS LAMELARES

Compostos lamelares são uma classe especial de materiais, onde cristais são obtidos pelo empilhamento de unidades bidimensionais chamadas de lamelas, cujos átomos apresentam ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b” e se empilham na direção “c” (CURSINO, 2010).

As lamelas mantêm-se unidas entre si por forças de baixa intensidade do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. As interações que mantêm as lamelas unidas (forças interlamelares) são bem mais fracas que as forças existentes entre os átomos na lamela (forças intralamelares), o que causa uma forte anisotropia nos materiais. A área de interações fracas entre as lamelas é denominada espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals (Figura 1) (MARANGONI, 2009). Este fato possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas sejam inseridos neste espaço interlamelar, através de reações de intercalação (ARIZAGA, 2008).

Figura 1: Nomenclatura comumente utilizada para compostos lamelares



Fonte: Marangoni, 2009

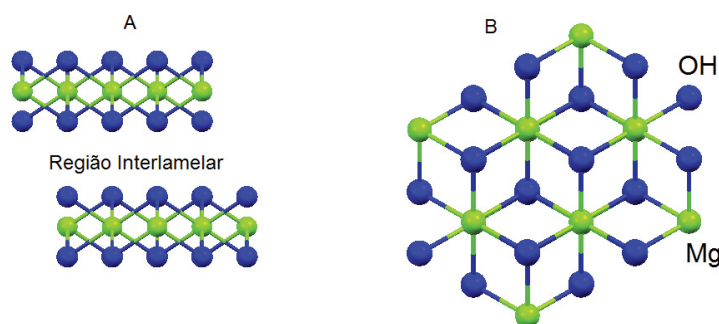
Materiais lamelares têm chamado cada vez mais a atenção da comunidade científica por suas propriedades especiais (LATE et al., 2015). Os compostos lamelares podem ser classificados com base nas cargas elétricas da região lamelar: (1) lamelas carregadas negativamente, como aquelas em alguns argilominerais,

passíveis de sofrerem reações de troca catiônica (LAGALY, 2001; OKADA et al., 2005; MARTIN et al., 2006); (2) lamelas carregadas positivamente, como os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) (KAASSIS et al. 2016; HOYO, 2007), os Hidroxissais Lamelares (HSL) (MAJONI et al., 2010) e os Hidroxissais Duplos Lamelares (HSDL) (CHOY et al., 1998), que possuem ânions intercalados entre as lamelas; e (3) com lamelas neutras, como o grafite e hidróxidos lamelares simples (LERF, 2004; ARIZAGA et al., 2007; JAERGER, 2013; CURSINO, 2010).

As estruturas dos hidróxidos duplos lamelares e dos hidroxissais lamelares são consideradas como derivadas da estrutura do tipo Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), a qual pertence a um grupo de hidróxidos simples, juntamente com os hidróxidos de cálcio, manganês (II), ferro (II), cobalto (II) e níquel (II) (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004; ARIZAGA, 2008; ARIZAGA et al., 2007; ROJAS et al., 1999; MACHINGAUTA, 2009; ROJAS et al., 2004; JAERGER, 2014; RAJAMATHI et al., 2005a).

A estrutura da brucita é mostrada esquematicamente na Figura 2, em que cada cátion Mg^{2+} está coordenado a seis ânions hidroxila, enquanto que cada hidroxila está coordenada a três cátions Mg^{2+} , resultando em lamelas eletricamente neutras.

Figura 2: Estrutura da brucita: vista lateral (A) e vista superior (B)



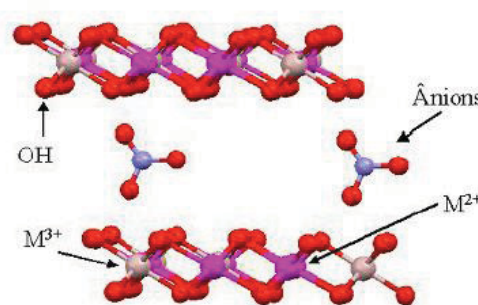
Fonte: Software Mercury 3.6

Estas unidades octaédricas estão ligadas umas às outras através de suas arestas, formando lamelas bidimensionais, que são empilhadas ao longo do eixo cristalográfico “c” (eixo basal) (CURSINO, 2010; CUNHA et al., 2010).

2.1.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Podem ocorrer alterações na composição da estrutura do tipo Brucita. Isso ocorre quando um metal trivalente (M^{3+}) substitui isomorficamente alguns dos cátions M^{2+} , gerando um excesso de cargas nas lamelas que são compensadas pela presença de ânions hidratados no espaço interlamelar, dando origem aos hidróxidos duplos lamelares (Figura 3) (CURSINO, 2010; MARANGONI, 2009).

Figura 3: Visão lateral da estrutura de um HDL genérico



Fonte: Arizaga, 2008

Os HDL são uma classe importante de trocadores aniônicos com fórmula geral $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são metais divalentes e trivalentes, respectivamente e A^{n-} , o ânion intercalado (DUAN e EVANS, 2006). Devido à sua composição química variável e alta capacidade de troca aniônica, os HDL são substratos para a intercalação de várias espécies aniônicas orgânicas e inorgânicas no seu espaço interlamelar. Esta possibilidade de intercalação de diversos compostos tem sido amplamente utilizada nos últimos anos para o desenvolvimento de materiais e aplicações em campos como a catálise heterogênea, fotocatalise, nanocompósitos poliméricos, tratamento de águas residuais, materiais para higiene pessoal, entre outros (NISHIMURA *et al.*, 2013, BASAHEL *et al.*, 2014, OMWOMA *et al.*, 2014 e RIVES *et al.*, 2014).

A razão molar entre os cátions divalentes e trivalentes nos HDL (M^{2+}/M^{3+}) podem variar numa faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de “x” (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$ e determina a densidade de carga na lamela do HDL, podendo ser responsável pelas propriedades do material. A redução nesta razão impli-

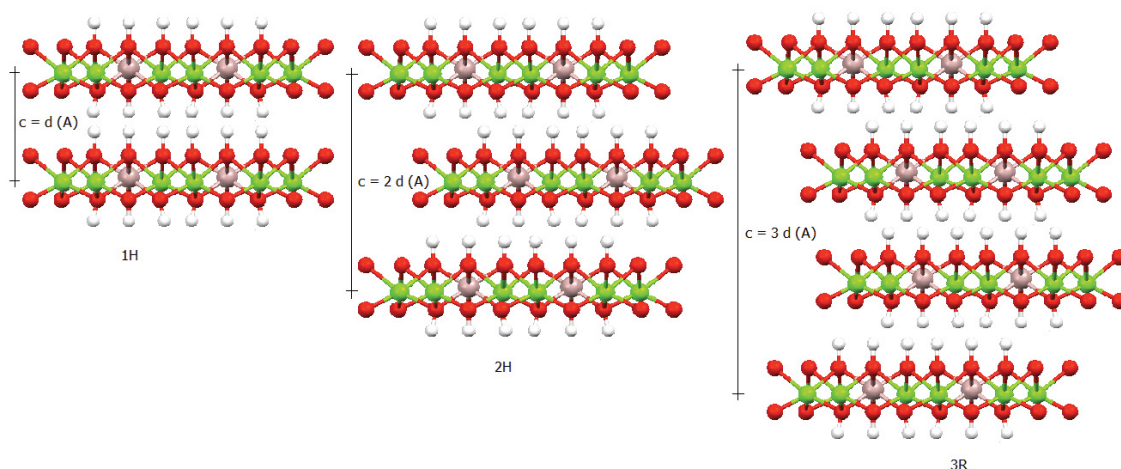
ca no aumento da densidade de carga na lamela, uma vez que cada cátion trivalente é responsável pelo excesso de carga positiva na lamela. Esse aumento da densidade de carga resulta em um aumento na quantidade de ânions intercalados, consequentemente a capacidade de troca aniônica. De maneira contrária, o aumento da razão resulta na redução da densidade de carga e, consequentemente, na redução da quantidade de ânions intercalados (JAERGER, 2013).

Quando analisados pela técnica de difração de raios X, os HDL apresentam padrões típicos: reflexões basais $00l$ que estão relacionadas ao empilhamento das lamelas, reflexões $hk0$ relacionadas à organização no interior das lamelas e as reflexões $0kl$ que estão relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra. De acordo com a ordem do empilhamento no sistema, é possível obter três polítipos: 3R, quando a distância interplanar é igual $c/3$, é o polítipo mais encontrado nos HDL naturais ou sintéticos; 2H, com distância interplanar igual a $c/2$, mais raro e é associado à formação em altas temperaturas e pressões e finalmente o polítipo 1H, com distância interplanar igual ao eixo c , bastante raro e associado à HDL altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânions sulfato (MARANGONI, 2009). Os polítipos são esquematicamente mostrados na Figura 4.

A espessura da lamela de um HDL varia com a composição dos átomos que compõe a lamela e o espaçamento basal sendo igual à espessura da lamela mais a dimensão do ânion intercalado. O tamanho do ânion interlamelar irá depender da sua dimensão absoluta e também da sua orientação em relação às lamelas, ou seja, qual eixo do ânion está em posição perpendicular à lamela. Normalmente o espaçamento interlamelar é definido pelo diâmetro do ânion intercalado, porém para alguns casos de ânions menores que a molécula de água, esse espaçamento é definido pelo diâmetro da molécula de água (MARANGONI, 2009).

Os HDL podem ser obtidos por diferentes métodos, divididos em: a) métodos diretos, nos quais o HDL é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos, sendo os métodos mais difundidos o método de coprecipitação, o método do sal-óxido, o método sol-gel e o método de síntese hidrotermal; b) métodos indiretos, em que um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta tem seu ânion interlamelar substituído por um ânion de interesse (HE, 2005).

Figura 4: Representação dos diversos polítipos de HDL. Os ânions intercalados foram omitidos para facilitar a visualização



Fonte: Software Mercury 3.6

2.1.2 Hidroxissais lamelares (HSL) e Hidroxissais lamelares duplos (HSLD).

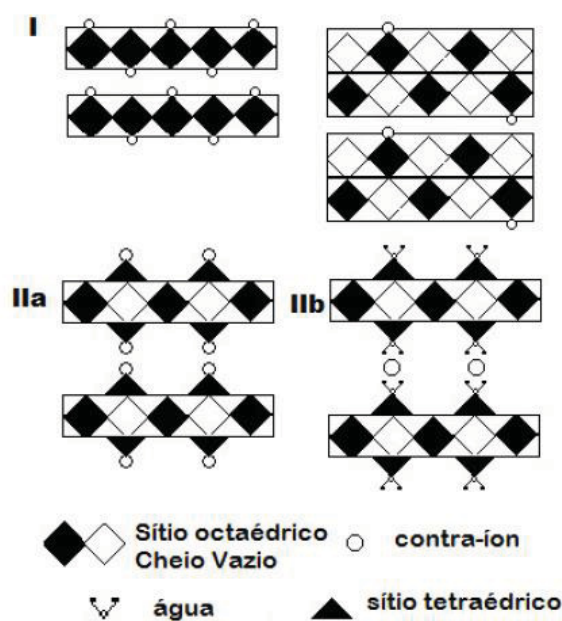
Os HSL pertencem a uma classe de compostos com estruturas lamelares mais complexas do que a estrutura da Brucita, mas ainda assim podem ser consideradas uma modificação das lamelas de hidróxido do tipo da Brucita modificado com ânions interlamelares. Desta forma, os hidroxissais lamelares são estruturalmente semelhantes aos HDL, no entanto a capacidade de troca iônica destes compostos provém de outra natureza (CURSINO, 2010).

Os modelos para classificar tais estruturas foram propostos por Louer e colaboradores (LÖUER, 1972), são baseadas no empilhamento característico de hidroxinitrato de níquel e zinco e podem ser aplicados para outros HSL que envolvam a presença de cátions divalentes com raios iônicos próximos aos do níquel e zinco. A estrutura I inclui HSL com lamelas formadas por octaedros com centros metálicos e contra-íons ligados diretamente ao cátion metálico (Figura 5I), sendo que podem-se citar como exemplo os compostos $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A estrutura do tipo II da mesma Figura 5 possui uma lamela de cátions octaédricamente coordenados, sendo que uma parte deles se desloca para posições tetraédricas, o exemplo deste tipo de estrutura é o hidroxinitrato de zinco

$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$. A base destes tetraedros compartilha as hidroxilas com a camada de octaedros e o ápice pode estar ocupado por contra íons o que formaria uma estrutura tipo IIa (Figura 5 IIa), ou por moléculas de água para formar estruturas do tipo IIb (Figura 5 IIb), um exemplo desse tipo de estrutura IIb é o composto $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CURSINO, 2010).

Figura 5: Estruturas dos HSL tipo I e II, a partir da classificação de Louer



Fonte: Louer, 1972

Os HSL possuem uma fórmula genérica $\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ onde M^{2+} representa um metal divalente como o Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} e A^{n-} , um ânion que substitui parcialmente o íon das hidroxilas estruturais (ARIZAGA et al., 2007; KANDARE e HOSSENLOPP, 2006). Os ânions variam, sendo os mais comuns o Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , acetato e carboxilatos de cadeias mais longas como aqueles derivados de ácidos graxos.

Os HSDL são uma classe derivada dos HSL em que dois ou até três metais ocupam sítios específicos nas lamelas do material lamelar. A fórmula deste tipo de material pode ser descrita como: $\text{M}_a^{2+}{}_{1-y}\text{M}_b^{2+}{}_y(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ onde M_a^{2+} e M_b^{2+} representam os dois metais divalentes da estrutura do HSDL, e A^{n-} , o ânion (ARIZAGA et al., 2007; YAMANAKA et al., 2006).

Várias estruturas são descritas para os HSL e HSDL sendo as mais

conhecidas aquelas descritas para os minerais de cobre: Glaucoesfalerita: $(\text{Cu,Ni})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, Kolwezita: $(\text{Cu,Co})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, Rosasita: $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, Claraita: $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Kapellasita: $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ e Haideeita: $\text{Cu}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Muitos desses materiais são de origem natural e possuem estruturas descritas na literatura (PERCHIAZZI e MERLINO, 2006; PERCHIAZZI, 2006; KRAUSE et al., 2006; MALCHEREK e SCHLUTER, 2007) porém possuem poucas aplicações potenciais.

Arizaga (2007) discorre sobre várias metodologias de síntese de materiais lamelares utilizadas na literatura. Hidrólise de sal e óxido, hidrólise da ureia, precipitação e coprecipitação em meio alcalino, reações mecanoquímicas, tratamento térmico e tratamento hidrotermal são alguns dos métodos mais utilizados. Outras metodologias, como troca-iônica também podem ser utilizadas para a preparação de certos tipos de materiais lamelares.

A coprecipitação consiste na adição simultânea de sal, contendo o metal e o contra-íon desejado, e uma base (NaOH), com controle rigoroso de pH (JAERGER et al., 2014). A reação de sal e óxido consiste na hidrólise do sal (contendo o metal e contra-íon desejado) por um óxido que contém o metal desejado na estrutura (ARIZAGA, 2008; ARIZAGA et al., 2007; NITYASHREE e RAJAMATHI, 2013). A troca iônica é a metodologia utilizada na substituição de um contra-íon interlamelar por outra espécie.

2.2 COMPOSTOS LAMELARES E SEU USO COMO CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS

Óxidos de metais mistos, ou seja, os óxidos que contêm duas ou mais espécies diferentes de átomos metálicos, representam uma classe interessante de catalisadores que atuam em meio heterogêneo. Estes podem ser preparados por calcinação de hidróxidos duplos lamelares. Alguns dos óxidos metálicos mistos são melhores em termos da sua atividade catalítica do que os óxidos isolados, em várias reações. Isso se deve ao fato, de ocorrer um aumento dos sítios ativos ácidos ou básicos e aumento da área de superfície, o que reduz o tempo de reação e aumenta

o rendimento da reação (CHUAYPLOD e TRAKAMPRUK, 2009; GAO et al., 2010; SHUMAKER et al., 2008; MACEDO et al., 2006; KAWASHIMA et al., 2008; BABU et al., 2008 e YAN et al., 2009). Há relatos sobre o uso de HDL e óxidos mistos como catalisadores para produção de ésteres metílicos (BRITO et al., 2009; ZENG et al., 2008; LIU et al., 2007; TITTABUT et al., 2008; CHUAYPLOD e TRAKAMPRUK, 2009; GAO et al., 2010; SHUMAKER et al., 2008; MACEDO et al., 2006; KAWASHIMA et al., 2008; BABU et al., 2008 e YAN et al., 2009). Os principais trabalhos envolvem, principalmente, magnésio e alumínio para a reação de transesterificação, e os resultados para as diferentes matérias-primas encontram-se resumidos na Tabela 1. Para as reações com temperaturas acima de 65 °C, as pressões utilizadas foram superiores a atmosférica.

Di Serio et al. (2012) obtiveram resultados que mostraram que o HDL calcinado é um promissor catalisador em meio heterogêneo para a produção de biodiesel, pois apresentou suficiente atividade catalítica e é facilmente regenerado. Para a reação de transesterificação se utilizou óleo de soja com excesso de metanol e o HDL em pó (23,5% (m/m) de Al_2O_3 e 76,5%(m/m) de MgO), que antes de ser usado como catalisador, foi calcinado a 400 °C por 18 h. As técnicas usadas para caracterizar o material foram difração de raios X e área específica por BET. Os autores observaram, também, que o catalisador teve uma significativa desativação durante o primeiro ciclo. No entanto, essa desativação não é evidente nos subsequentes ciclos de reação. A perda de atividade observada depois do primeiro ciclo de reação foi associada com a desativação de sítios básicos fortes, enquanto os sítios de média e baixa basicidade permaneceram estáveis e foram os responsáveis pela atividade residual nos ciclos seguintes. Já a desativação é atribuída à adsorção de carbonatos que são inativos e decompostos apenas em temperaturas acima de 400 °C.

Cordeiro et al. (2011) observaram que óxidos nanoestruturados, oriundos da calcinação de HDL do sistema Mg/Al com diferentes quantidades de cátions divalentes e trivalentes, também foram cataliticamente ativos na metanólise do óleo de soja.

Tabela 1: Condições operacionais e conversões obtidas com diferentes HDL

Catalisador	% Cat	Razão Molar*	T (°C)	t (h)	Conver são (%)	Referência
Mg/Al	6	1:24	140	6	100	BRITO et al., 2009
Mg/Al	1,5	1:6	65	4	90,5	ZENG et al., 2008
Mg/Al	5	1:60	120	3	91	LIU et al., 2007
Mg/Al e K	8	1:45	100	9	96	TITTABUT et al., 2008
Mg/Al La	7,5	1:30	100	9	97	GAO et al., 2010
KF/Ca e Mg/AL	5	1:12	65	0,2	99	SHUMAKER et al., 2008
Li/Al	1	1:15	65	2	97	YAN et al., 2009

* Razão molar: óleo/álcool metílico.

Wang et al. (2015), sintetizaram pela coprecipitação um HDL (Mg/Al), e deixaram em uma solução aquosa saturada de Ca(OH)_2 (a 150 °C durante 10 h). O catalisador foi ativado termicamente (300, 400 e 500 °C durante 2 h) e os materiais caracterizados. Com 5% de catalisador em relação à massa de óleo, razão molar 30:1 (metanol:óleo), 4 h de reação e 160 °C de temperatura obtiveram conversão de 93,4%. O catalisador foi utilizado para 4 ciclos sem perder sua atividade catalítica.

Reveroa et al. (2013) sintetizaram um HDL Mg/Al pelo método da coprecipitação e para melhorar a aderência do revestimento de suspensão do HDL utilizou-se sepiolita (um mineral fibroso) como aglutinante. O HDL foi calcinado a 500 °C. O desempenho dos catalisadores sob condições de 60 °C e 1 atm, usando 2 p.% de catalisador permitiu atingir 62-77% de conversão de óleo de soja em ésteres metílicos após 10 h de reação. Não houve reutilização do catalisador.

Gomes et al. (2011), sintetizaram pelo método de coprecipitação um HDL de Mg:Al (2:1), calcinaram a 500 °C e 700 °C. Obtiveram 97,1% de conversão na primeira reação, 92,2% na segunda e 34% na terceira. As melhores condições obtidas foram: razão molar metanol:óleo de 9:1 a 60-65 °C e 4 h de tempo de reação, com 2,5% p.% de catalisador.

A classe mais explorada como catalisadores em meio heterogêneo são os HDL, com um grande número de artigos e patentes, como descritos anteriormente. Os HSL têm sido menos investigados, possuindo dois trabalhos nesta área: Reinoso

et al., (2014), sintetizaram um hidroxissal de zinco e obtiveram altas conversões de óleo em ésteres metílicos; e Cordeiro et al., (2008), sintetizaram um hidroxinitrato de zinco utilizando como catalisador para esterificação de ácidos graxos livres e transesterificação de óleos obtendo altas conversões em ésteres metílicos, embora o material tenha sido convertido “in-situ” em um outro catalisador, o laurato de zinco lamelar.

Algumas patentes depositadas desta classe de materiais para esta aplicação incluem: “Processo de obtenção de ésteres de ácidos graxos por catálise heterogênea empregando hidroxissais lamelares”, no ano de 2007 dos autores: Wypych, F.; Cordeiro, C. S.; Ramos, L. P.; “Processo de obtenção de ésteres de ácidos graxos por interesterificação de triacilgliceróis, empregando hidróxidos duplos lamelares”, no ano de 2016 dos autores: Cordeiro, C. S.; Ramos, L. P.; Wypych, F.

Os hidroxissais duplos lamelares são pouco explorados na literatura e salvo engano, não possuem publicações e/ou patentes para a referida aplicação.

2.3 BIODIESEL

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (BOEY et al., 2011).

Os dois principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil, atualmente, são o etanol oriundo dos processos fermentativos da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

O biodiesel pode ser definido, como um combustível não petrolífero baseado em ésteres de ácidos graxos derivados da transesterificação de triacilgliceróis ou da esterificação de ácidos graxos com álcoois de baixo peso molecular na presença de um catalisador (KOUZU et al., 2008).

A literatura tem proposto várias rotas para a produção de biodiesel, porém, nem todas são econômica e ambientalmente viáveis.

A reação de transesterificação é a mais utilizada na produção de biodiesel e consiste na quebra da estrutura do triacilglicerol e da troca de grupos alquila entre o álcool e o éster. O principal objetivo da transesterificação do óleo vegetal é diminuir

a viscosidade e, ao mesmo tempo aumentar a sua volatilidade (BOEY et al., 2011).

A transesterificação é o processo de transformação de um éster em outro, por meio da troca do grupo RO^- presente no éster original, por outro grupo semelhante proveniente de um álcool, na presença de um catalisador ou não, (condições supercríticas), para produzir a glicerina e mono-alkil ésteres (biodiesel). Na esterificação, a reação de ácidos graxos livres com um álcool, também de cadeia curta, resulta na mistura de ésteres sem a formação de glicerol (BOEY et al., 2011).

A transesterificação consiste em um número de reações consecutivas e reversíveis. O triacilglicerol é convertido gradualmente em diacilglicerol, monoacilglicerol e finalmente glicerol. Nesta reação (Figura 6), um mol de éster é formado em cada etapa. A reação é reversível, embora o equilíbrio tenda para a produção de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O mecanismo da reação de transesterificação utilizando-se catalisadores básicos é formulado em três etapas. A primeira etapa consiste no ataque ao átomo de carbono presente na molécula de triacilglicerol no ânion do álcool (íon metóxido) formando um intermediário tetraédrico (FANGRUI e MILFORD, 1999).

Figura 6: Reação de Transesterificação de óleos vegetais



Fonte: Boey et al. (2011)

Na segunda etapa, o composto tetraédrico intermediário reage com o álcool (metanol) regenerando o ânion do álcool (íon metóxido). Na última etapa, o rearranjo dos compostos tetraédricos intermediários resulta na formação de ésteres de ácidos graxos e diacilglicerol. Quando os catalisadores como NaOH , KOH , K_2CO_3 ou similares são utilizados, dissolvidos no álcool, o catalisador, forma os respectivos alcoóxidos, os quais são utilizados para incrementar a taxa da reação e o rendimento. Uma pequena quantidade de água, produzida durante a reação pode ocasionar a formação de sabão durante a transesterificação. Como a reação é

reversível, álcool em excesso é utilizado para deslocar o equilíbrio, favorecendo a formação dos produtos e garantir a irreversibilidade da reação (FANGRUI e MILFORD, 1999).

O método mais amplamente utilizado para a produção de biodiesel, a partir de óleos vegetais/gorduras animais consiste no processo de transesterificação, utilizando-se KOH ou NaOH como catalisador em meio homogêneo. A vantagem deste processo deve-se à elevada conversão de triacilglicerol em ésteres metílicos/etílicos com alto rendimento, em condições brandas de reação e com tempo de reação de uma hora (KOUZU et al., 2008).

Embora o H_2SO_4 ou HCl possam catalisar a reação de transesterificação, o catalisador ácido promove baixa velocidade da reação em comparação com o catalisador básico (KOUZU et al., 2008). Apesar das vantagens da reação, a qualidade dos produtos e o alto custo de produção são os principais obstáculos para a produção industrial. Como o processo envolve várias etapas de purificação, para garantir a qualidade dos produtos, dada a dificuldade para remover e recuperar o catalisador, são implementados processos secundários de purificação, constituindo-se em grandes desafios para a qualidade tecnológica do processo (KOUZU et al., 2008).

Os inconvenientes do uso do catalisador em meio homogêneo incluem: a intolerância à umidade e teor de ácidos graxos, a geração de quantidades significativas de águas residuais de processo, a incapacidade de reutilização do catalisador, a incorporação nos produtos da reação de quantidades significativas de impurezas, o que demanda o uso de processos de purificação secundários (BOEY et al., 2011).

A utilização de catalisadores em meio heterogêneo é considerada uma maneira mais eficaz de produzir o biodiesel (DIMIAN et al., 2010 e WILSON e LEE, 2012). Os principais inconvenientes dos catalisadores em meio heterogêneo para este processo são a sua atividade catalítica mais baixa e a estabilidade química limitada sob determinadas condições de reação e especialmente a influência da lixiviação como realçado por Di Serio et al. (2010).

A catálise em meio heterogêneo possui algumas vantagens tanto econômicas quanto ambientais quando comparada com a catálise em meio homogêneo, como:

minimização dos custos relacionados aos processos de separação e purificação; reutilização do catalisador; poucos problemas com rejeitos; alta estabilidade térmica; fácil manuseio; maior seletividade perante vários tipos de reações (SOUZA, 2010).

O uso de catalisadores em meio heterogêneo nos processos de produção de biodiesel tem sido tema de diversos estudos, pois sua recuperação, reutilização e regeneração diminuem potenciais problemas ambientais e facilitam os processos de separação dos produtos da reação de transesterificação (CEOLIM, 2013).

No campo da catálise há amplos estudos voltados à produção de catalisadores com alta atividade catalítica e de fácil recuperação (RAFIEE e EAVANI, 2014).

Algumas desvantagens no uso de catalisadores utilizados em meio heterogêneos, incluem: alto custo quando comparado aos catalisadores utilizados em meio homogêneo, poucos estudos quanto a reutilização e reativação dos catalisadores, além de muitos estudos não possuírem relatos da preservação da estrutura do catalisador após alguns ciclos reacionais (CEOLIM, 2013)

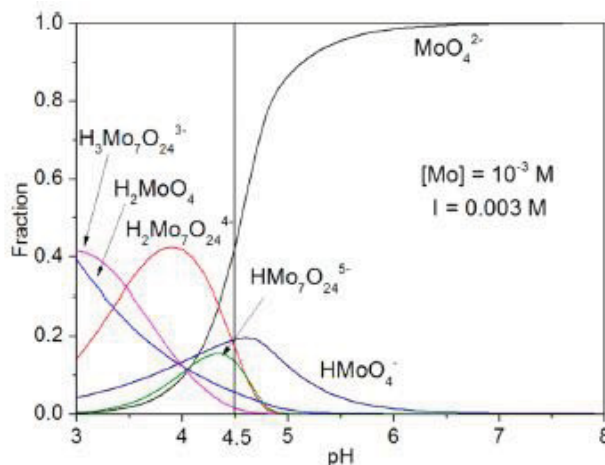
2.4 O ÂNION MOLIBDATO

Há um interesse particular na intercalação de ânions de molibdato na estrutura dos compostos lamelares, de modo a avaliar se sua atividade catalítica será melhorada. O molibdato de sódio anidro (Na_2MoO_4) foi investigado como catalisador para a metanólise do óleo de soja refinado. A reação alcançou rendimentos próximos de 95% (NAKAGAKI et al. 2008). O catalisador foi caracterizado por difração de raios X, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, e alcançou conversão superior a 95% com as seguintes condições operacionais: 5 p.% catalisador, razão molar 54:1, 8 h de reação e 65 °C de temperatura. A atividade catalítica do composto foi atribuída à presença do molibdênio (VI), que tem uma elevada acidez de Lewis e pode polarizar a ligação O-H do álcool.

A preparação de amostras de compostos lamelares intercalados com molibdato por troca iônica requer a síntese inicial do composto, com outros ânions

fáceis de serem substituídos, tais como o nitrato, cloreto ou acetato, e, em seguida, colocadas em contato com soluções aquosas de Na_2MoO_4 . A formação de espécies poliméricas do molibdênio faz com que a intercalação do íon molibdato seja complexa e altamente depende do pH (RAMANAUSKE *et al.*, 2014) (Figura 7).

Figura 7: Diagrama das espécies de molibdênio de acordo com o pH



Fonte: Davantes e Lefevre (2013)

O processo de preparação mais vantajoso para a preparação de compostos lamelares com MoO_4^{2-} é o método da coprecipitação a um pH de 10 (ZAVOIANO *et al.*, 2005). Embora o íon molibdato seja prevalente em pH maior que 7 (Figura 7), tem sido também reportado que a hidrólise de MoO_4^{2-} em pH próximo a 10 inibe a intercalação e a polimerização do molibdato, o que não ocorre em $\text{pH} < 7$ (LAAR *et al.*, 2001).

Molibdênio e vanádio são capazes de gerar numerosas espécies de oxianions e a sua natureza depende fortemente de parâmetros de síntese, tais como pH, concentração, temperatura, entre outros (GRIFFITH e LESNIAK, 1969 e RIVES e ULIBARRI, 1999). Para aplicações catalíticas com compostos lamelares é essencial identificar a natureza das espécies intercaladas, porque eles proporcionam os sítios ativos e influenciam nas propriedades texturais dos catalisadores. Espectroscopia Raman mostrou ser uma técnica adequada para esta identificação (DOBREA, *et al.*, 2015). Aplicações do íon molibdato intercalado são pouco exploradas na literatura científica porém alguns trabalhos descrevem o seu uso como desproporcionamento catalítico de peróxido de hidrogênio (WAHLEN *et al.*, 2005), oxidação de olefinas

(GARDNER e PINNAVAIA, 1998), fotodegradação de poluentes orgânicos (MOHAPATRA et al., 2012), oxidação eletrocatalítica de água (HAN et al., 2015) e desidrogenação de propano (MITCHELL e WASS, 2012).

2.5 O ÂNION TUNGSTATO

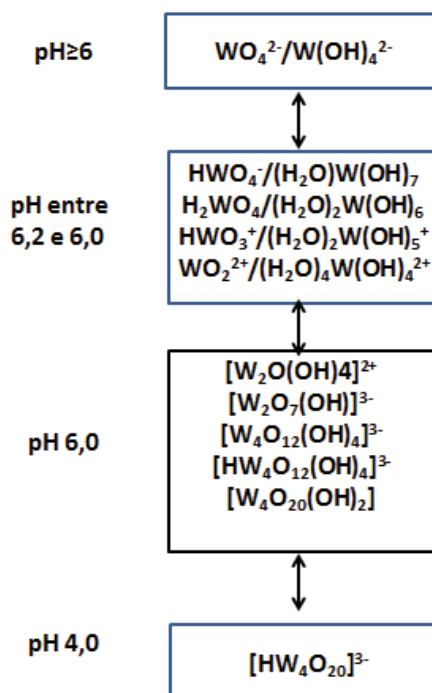
A atividade catalítica do tungstato de sódio anidro (Na_2WO_4) e em sua forma heterogeneizada em sílica ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$) foram avaliados na metanólise com óleo de soja. O processo sol gel foi conduzido por ambas as vias e observou-se que os catalisadores sólidos obtidos ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$) apresentaram características diferentes dependendo das condições durante a sua síntese. Os catalisadores sólidos proporcionaram rendimentos elevados em ésteres metílicos (acima de 95%). Eles foram passíveis de recuperação e reciclagem durante pelo menos quatro ciclos reacionais consecutivos, durante os quais a atividade catalítica alta foi mantida (SANTOS et al., 2011).

A transesterificação do óleo de soja com metanol foi estudada utilizando como catalisador ácido em meio heterogêneo WO_3/SnO_2 . O catalisador foi preparado por um método de impregnação, com 30% de WO_3 , foi calcinado a uma temperatura de 900 °C, obtendo uma conversão de 79,2% após 5 h a 110 °C com uma razão molar metanol: óleo de 30:1, e 5% em peso de catalisador (MACIUCA et al., 2007).

Aplicações do íon tungstato intercalado são pouco exploradas na literatura científica porém alguns trabalhos descrevem o seu uso como catalisadores ativos para a oxidação de derivados de sulfuretos/tiofeno (HULEA et al., 2006) e dimetilsulfóxido com H_2O_2 (MACIUCA et al., 2007).

A formação de espécies poliméricas do tungstênio faz com que a intercalação do íon tungstato, assim como observado para o íon molibdato seja altamente dependente do pH (Figura 8).

Figura 8: Equilíbrio entre compostos de tungstato em solução aquosa



Fonte: Adaptado de Lassner e Schubert (1998)

Choudary, et al (2002) utilizaram pela primeira vez tungstato intercalados em HDL Mg/Al como catalisadores para a oxidação de sulfuretos orgânicos. Os autores evidenciaram que os ânions tungstato não são intercalados mas estão presentes na superfície do catalisador. As lamelas carregadas negativamente dos compostos lamelares são flexíveis o suficiente para acomodar até mesmo grandes espécies anionicas dentro do espaço interlamelar. Diferentes ânions contendo tungstênio foram incorporados no espaço interlamelar de vários HDL: a partir de ânions simples como WO_4^{2-} (CHOUDARY et al., 2002; SELS et al., 1996 e SELS et al., 2001). Alguns destes materiais foram utilizados como catalisadores eficientes para a epoxidação de olefinas leves (SELS et al., 1996).

2.6 SISTEMA A SER ESTUDADO

Devido o interesse da academia na obtenção de catalisadores eficientes para uso em meio heterogêneo para produção de ésteres metílicos e que minimizem os inconvenientes da produção em meio homogêneo, busca-se sintetizar materiais que possam atender a essas necessidades.

O LAQMA – Laboratório de Química de Materiais Avançados da UFPR vem investigando síntese de novos compostos lamelares a fim de torná-los mais apropriados e adequados para diferentes propósitos, como: retardante de chamas, uso em filtro solar, fertilizantes, adsorventes, etc. Alguns trabalhos realizados (teses e dissertações) pelo LAQMA nos últimos 5 anos estão presentes no Quadro 1.

O uso de compostos lamelares como catalisadores para produção de ésteres metílicos já é explorada na literatura, como os HDL. Outra classe de catalisadores também estudados no meio acadêmico são os compostos envolvendo o molibdênio e o tungstênio. Em ambas classes são observadas conversões altas em teor de ésteres, comprovando a efetividade dos catalisadores.

Quadro 1 - Teses e dissertações defendidas no LAQMA nos últimos 5 anos

Título do Trabalho	Autor	Ano
Dissertação - Compósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares organofóbicos e organofílicos	Silvia Jaerger	2013
Tese - Avaliação da atividade catalítica de compostos lamelares na síntese de ésteres metílicos para a produção de biodiesel.	Fabiano Rosa da Silva.	2013
Tese - Compostos lamelares intercalados e adsorubilizados com moléculas orgânicas possuindo função de protetor solar	Ana Cristina Trindade Cursino	2014
Título do Trabalho	Autor	Ano
Tese - Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo	Ademir Zimmermann	2014
Tese - Esterificação de ácidos graxos com etanol, 1-butanol, 1-hexanol na presença de carboxilatos de zinco: modelagem cinética e avaliação de processo	Eduardo José Mendes de Paiva	2015
Dissertação - Síntese, caracterização de hidroxissais de Zn e hidroxissais duplos lamelares de Zn/Ni e aplicação	Henrique Bortolaz de Oliveira	2016

cação na remoção de íons cromato de águas		
Tese - Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade contendo Hidróxidos Duplos Lamelares coloridos, intercalados com surfactantes aniônicos	Silvia Jaeger	2017

A combinação das propriedades dos materiais lamelares com os sais de molibdênio e tungstênio, pode trazer uma melhor efetividade aos catalisadores já citados na literatura.

O presente trabalho tem por finalidade obter catalisadores baseados em compostos lamelares intercalados com molibdênio e tungstênio, para aplicação na produção de ésteres metílicos. Além disso, os HSDL sintetizados nunca foram explorados para essa finalidade, e a intercalação destes ânions neste material foi feita de forma inédita.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os reagentes: cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), acetato de níquel II tetra hidratado ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acetato de cobre di hidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acetato de zinco di hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH) utilizados nas sínteses dos compostos lamelares foram da marca Vetec Química.

O acetato de sódio tri hidratado ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) da marca Neon, o óxido de zinco (ZnO) da marca Synth e o acetato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca Biotec, foram utilizados nas sínteses dos compostos lamelares. Os ânions intercalados: molibdato de sódio di hidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e tungstato de sódio di hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foram obtidos da marca Vetec e Merck, respectivamente.

Para a reação de transesterificação foi utilizado óleo de soja comercial da marca Soya® e álcool metílico (CH_3OH) da marca Neon.

3.2 SÍNTESES

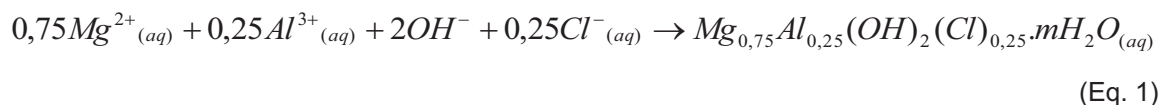
3.2.1 Síntese do HDL Mg/Al-Cl

Para síntese do HDL Mg/Al-Cl foi utilizado o método de coprecipitação seguindo a metodologia aplicada por Marangoni (2009) com algumas modificações.

O HDL de Mg^{2+} e Al^{3+} na razão molar 3:1 ($\text{Mg}^{2+} : \text{Al}^{3+}$) foi obtido pelo método de coprecipitação. Foram preparadas duas soluções: 100 mL de uma solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ e 100 mL de uma solução de metal contendo 0,01 mol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,03 mol de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambas em água Milli-Q.

Essas soluções foram simultaneamente gotejadas (2 h para completar a adição) em um reator contendo 200 mL de água Mili-Q sob agitação magnética constante, temperatura ambiente e sob fluxo de N_2 até atingir o pH próximo a 9,5.

A reação genérica de síntese desse HDL está descrita na equação 1.



Terminada a adição, a dispersão leitosa branca formada foi deixada em contato com a solução-mãe durante 24 h a temperatura ambiente. Após este período, o material foi separado por centrifugação (4.000 rpm e 5 minutos) e lavado com água Mili-Q (dispersão do pó em cerca de 200 mL de água a temperatura ambiente) sucessivas vezes (4 repetições). O sólido obtido, na forma de pó branco, foi então levado à estufa a 65 °C para secagem por 48 h. O procedimento de separação, lavagem e secagem foi o mesmo para todas as sínteses descritas a seguir. Este material será designado como HDL Mg/Al-Cl.

3.2.2 Síntese direta do HDL Mg/Al-Mo

A síntese direta do HDL Mg/Al-Mo na razão molar 3:1 ($Mg^{2+} : Al^{3+}$) intercalada com o ânion molibdato foi realizada pelo método da coprecipitação. Foram preparadas duas soluções: 100 mL de uma solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ e 100 mL de uma solução de metal contendo 0,01 mol de AlCl₃.6H₂O e 0,03 mol de MgCl₂.6H₂O, ambas em água Mili-Q.

Essas soluções foram simultaneamente gotejadas (2 h para completar a adição) em um reator contendo 200 mL de uma solução de água Mili-Q e Na₂MoO₄.2H₂O (essa preparada com excesso de 3 vezes em relação capacidade de troca aniônica do HDL) sob agitação magnética constante, temperatura ambiente e sob fluxo de N₂ até atingir o pH próximo a 9,5.

O produto obtido permaneceu em contato com a solução mãe sob agitação magnética por 24 h. A separação, lavagem e secagem seguiu os procedimentos descritos anteriormente. Este material será designado como HDL Mg/Al-MoO₄-SD.

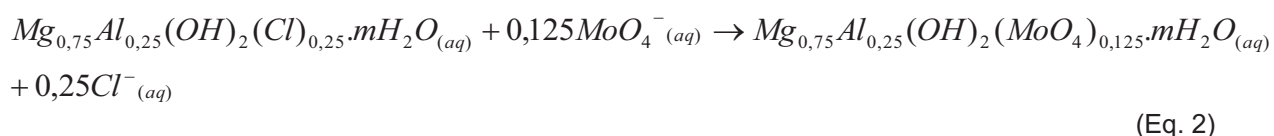
3.2.3 Troca iônica do íon cloreto pelo íon molibdato.

Na síntese do HDL de Mg/Al intercalado com o ânion molibdato, 2 g do HDL Mg/Al-Cl foram dispersos em aproximadamente 200 mL de água Milli-Q. Sobre essa

dispersão foram simultaneamente gotejadas soluções de NaOH 1 mol.L⁻¹ e Na₂MoO₄ (essa preparada com excesso de 3 vezes em relação a capacidade de troca aniônica do HDL).

A reação foi conduzida sob agitação magnética constante, temperatura ambiente e sob fluxo de N₂ até atingir o pH próximo a 10, por um período de 2 h.

A reação genérica de síntese desse HDL está descrita na equação 2.



O produto obtido permaneceu em contato com a solução mãe, sob agitação magnética por 24 h. A separação, lavagem e secagem seguiu os procedimentos descritos anteriormente (HDL Mg/Al-MoO₄-Ti10). Um outro HDL Mg/Al-MoO₄ foi sintetizado de forma similar ao descrito anteriormente, porém utilizando um valor de pH próximo a 9 (HDL Mg/Al-MoO₄-Ti9).

3.2.4 Síntese do hidroxiacetato de Zn/Ni.

Para a síntese do hidroxiacetato de Zn/Ni (HAZN) foram preparados 200 mL de uma solução de Ni(CH₃COO)₂.4H₂O 0,5 mol/L, à qual foram adicionados 4,07 g de ZnO. A reação foi mantida à 65 °C sob agitação magnética (750 rpm) durante 7 dias. Após este período, o material foi separado por centrifugação (4.000 rpm e 5 minutos) e lavado com água destilada (dispersão do pó em cerca de 200 mL de água a temperatura ambiente) sucessivas vezes (4 repetições). O sólido obtido, na forma de pó verde, foi então adicionado a estufa a 65 °C para secagem por 48 h. A síntese Odo HAZN baseou-se na metodologia aplicada por Oliveira (2016).

A reação genérica de síntese desse HSDL está descrita na equação 3.



Onde M²⁺ pode ser Co, Cu e Ni para as sínteses realizadas.

3.2.5 Síntese do hidroxiacetato de Zn/Co.

Para a síntese do hidroxiacetato de Zn/Co (HAZCo) foram adicionados em 200 mL de água destilada, 14,5 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,05 mol), 2,32 g de ZnO (0,025 mol) e 0,1 mol de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A reação foi mantida a 65 °C sob agitação magnética (750 rpm) durante 7 dias. A separação, lavagem e secagem seguiu os procedimentos descritos anteriormente. O sólido obtido, na forma de pó rosa (HAZCo) baseou-se na metodologia aplicada por Machingauta (2009) com algumas modificações.

3.2.6 Síntese do hidroxiacetato de Zn/Cu.

Para a síntese do hidroxiacetato de Zn/Cu (HAZCu) foram adicionados 1,0 g de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol), e 0,41 g de ZnO (0,005 mol) em 200 mL de água. A reação foi mantida a 25 °C sob agitação magnética (750 rpm) durante 1 hora. Após esse período deixou-se a reação em repouso por 24 h. A separação, lavagem e secagem seguiu os procedimentos descritos anteriormente. O sólido obtido, em forma de pó azul (HAZCu) baseou-se na metodologia aplicada por Machingauta (2009) com algumas modificações.

3.2.7 Troca iônica do íon acetato pelo íon molibdato.

Na síntese do HAZN, HAZCo e HAZCu intercalado com o ânion molibdato, 0,5 g dos precursores foram dispersos em aproximadamente 200 mL de água destilada. Sobre essa dispersão foram simultaneamente gotejadas soluções de NaOH 1 mol.L⁻¹ e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (essa preparada com excesso de 2 vezes em relação à capacidade de troca aniônica dos precursores). A reação foi conduzida sob agitação magnética constante, temperatura ambiente e sob fluxo de N₂ sob diferentes pH (variando de 6 a 11) por um período de 1 h.

Os produtos obtidos permaneceram em contato com a solução mãe sob agitação magnética por 24 h. A separação, lavagem e secagem seguiu os procedimentos descritos anteriormente.

3.2.8 Troca iônica do íon acetato pelo íon tungstato.

Na síntese do HAZN intercalado com o ânion tungstato, 0,5 g do HAZN foram dispersos em aproximadamente 200 mL de água destilada. Sobre essa dispersão foram simultaneamente gotejadas soluções de NaOH 1 mol.L⁻¹ e Na₂WO₄.2H₂O (essa preparada com excesso de 2 vezes em relação à capacidade de troca aniônica do HAZN). A reação foi conduzida sob agitação magnética constante, temperatura ambiente e sob fluxo de N₂ sob diferentes pH (entre 7 e 9) por um período de 1 h.

Os produtos obtidos permaneceram em contato com a solução mãe sob agitação magnética por 24 h. A separação, lavagem e secagem seguiu os procedimentos descritos anteriormente.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) dos precursores foram obtidas depositando-se os materiais em porta-amostras de vidro ou alumínio, e utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. A fonte de radiação foi uma lâmpada de cobre CuK α = 1,5418 Å, corrente de 30 mA e tensão de 40 KV. Os difratogramas foram registrados com velocidade 2°. min⁻¹ e passo de 0,02 graus.

3.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos pelo modo transmissão em um equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.3 Medidas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas num equipamento NETZSCH STA 449 F1 Júpiter sob um fluxo de ar sintético de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando cadinhos de alumina, taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperaturas variando de 25 a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

As medidas de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) foram obtidas utilizando um microscópio TESCAN VEGA3 LMU, (EDS-Oxford), com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm^2 com uma tensão de 15 kV. As amostras em pó foram depositadas em portas-amostra, utilizando-se uma cola adesiva. As varreduras foram realizadas de 0 a 11 keV. Depois de submetidas a análises de EDS, as amostras foram metalizadas para obtenção das micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no mesmo microscópio.

3.3.5 Espectroscopia Raman

Nas medidas de espectroscopia Raman, os materiais foram colocados sobre a placa de platina de um microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R. As amostras foram excitadas por um laser de HeNe (633 nm) com uma resolução nominal de $0,02 \text{ cm}^{-1}$ no intervalo entre 100 e 4000 cm^{-1} e os espectros obtidos após calibração com uma pastilha de silício ($520,5 \text{ cm}^{-1}$).

3.3.6 Teor de Éster

Os ésteres de cada amostra reacional foram quantificados em um cromatógrafo à gás da marca SHIMADZU GC-210 com injetor AOC-5000 com detector FID e coluna capilar SUPELCOWAX 30 m x $0,25 \text{ mm}$ x $0,25 \text{ }\mu\text{m}$. As condições operacionais do equipamento são: injetor com temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão na coluna de 120 kPa, velocidade linear $27,8 \text{ cm/s}$, razão Split 100:1, temperatura da coluna de

200 °C, tempo de corrida de 43 minutos, detector com temperatura de 300 °C e volume injetado de 1 µL. As medidas foram realizadas segundo a norma EN14103.

3.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

3.4.1 Calcinação dos produtos obtidos

Alguns dos materiais sintetizados foram submetidos à aquecimento para testes de atividade catalítica. A etapa de aquecimento à 250 °C foi realizada para desidratar os ânions molibdato/tungstato intercalados, e à 400 °C para o processo de desidroxilação e colapso da estrutura lamelar. A temperatura de tratamento para cada material foi determinado através das análises térmicas (TGA) e os tratamentos foram realizados em um forno de mufla (EDG marca, modelo 3000), a uma taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹, durante 2 h.

3.4.2 Testes de Atividade Catalítica

Os testes de transesterificação metílica foram realizados com óleo de soja refinado e metanol anidro, utilizando um reator modelo *miniclave-drive* da marca Buchiglassuster, constituído de um recipiente de aço com capacidade para 100 mL, acoplado a um sistema de controle de aquecimento modelo Julabo®-HE4. Os experimentos foram conduzidos mediante planejamento fatorial total. Ao final de cada reação o meio contendo a fase líquida e a sólida foi transferido para um tubo de centrífuga com capacidade para 50 mL e as fases foram separadas por centrifugação a 4.000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante coletado foi rotaevaporado sob pressão reduzida à temperatura aproximadamente 65 °C para, dessa forma, separar o álcool que não reagiu dos produtos da reação.

3.4.3 Planejamento Fatorial Total

Para o desenvolvimento deste trabalho experimental, foram analisados os fatores que influenciam significativamente a eficiência do processo destacando-se:

concentração do catalisador, tempo de reação e razão molar.

Considerou-se neste trabalho, o planejamento fatorial total de 3 variáveis e 2 níveis com 3 experimentos no ponto central. Na Tabela 2, estão relacionados os níveis e as variáveis analisadas durante a execução dos experimentos.

Tabela 2: Níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial total 2^3 com ponto central

Nível	-1	0	+1
Quantidade de catalisador (g)	M ₁	M ₂	M ₃
Temperatura (°C)	T ₁	T ₂	T ₃
Razão Molar	RM ₁	RM ₂	RM ₃

Fonte: Benicio *et al.* (2002)

A massa de catalisador utilizada situou-se na faixa de 5 e 10% em relação a massa de óleo, e o ponto central correspondente a 7,5% de catalisador em relação a massa de óleo. A temperatura de reação é de 120 °C e 140 °C nas extremidades e 130 °C no ponto central. Já a razão molar varia em relação ao valor estequiométrico metanol: óleo, sendo este valor 15:1 e 45:1, e 30:1 no ponto central. Com estes dados foi possível descrever o planejamento conforme a Tabela 3, de acordo com a estequiometria da reação.

Tabela 3: Níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial total com pontos centrais

Nível	-1	0	+1
Concentração do catalisador (g)	0,3	0,45	0,6
Temperatura de Reação (°C)	120	130	140
Razão Molar (g)	7,2	21,5	14,4

Na Tabela 4 estão relacionados os ensaios executados para as conversões pretendidas. As condições operacionais fixas são: tempo de reação de 3 h, e massa do óleo de 6 g.

Tabela 4: Delineamento fatorial total 2^3 com 3 pontos centrais para a produção de ésteres metílicos

<i>Ensaio</i>	<i>Massa Catalisador (g)</i>	<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Razão Molar</i>
1	M ₁	T ₁	RM ₁
2	M ₃	T ₁	RM ₁
3	M ₁	T ₃	RM ₁
4	M ₃	T ₃	RM ₁
5	M ₁	T ₁	RM ₃
6	M ₃	T ₁	RM ₃
7	M ₁	T ₃	RM ₃
8	M ₃	T ₃	RM ₃
9	M ₂	T ₂	RM ₂
10	M ₂	T ₂	RM ₂
11	M ₂	T ₂	RM ₂

A pressão correspondente a 120 °C e 140 °C são 4 e 6 bar respectivamente. Os métodos utilizados para a análise dos resultados obtidos foram conduzidos com auxílio do software DESIGN EXPERT 7.0®.

A análise estatística utilizada é a análise de variância, conhecida como ANOVA. Esta técnica é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente as hipóteses investigadas com os experimentos.

O objetivo desta técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos significativos nas respostas de um sistema.

3.4.4 Curvas de Conversão

A fim de avaliar o tempo necessário para atingir o equilíbrio da reação de transesterificação para produção de ésteres metílicos em meio heterogêneo, realizou-se as reações em cinco temperaturas diferentes, com as condições otimizadas para o catalisador que obteve melhor desempenho dentre todos testados (observado mediante análise estatística). Estas cinco reações foram realizadas em

um reator de aço inoxidável de 300 mL da marca Parr equipado com uma válvula especial que permitiu tirar alíquotas de 5 mL em diferentes tempos de reação, sem interromper a reação para retirada da amostra.

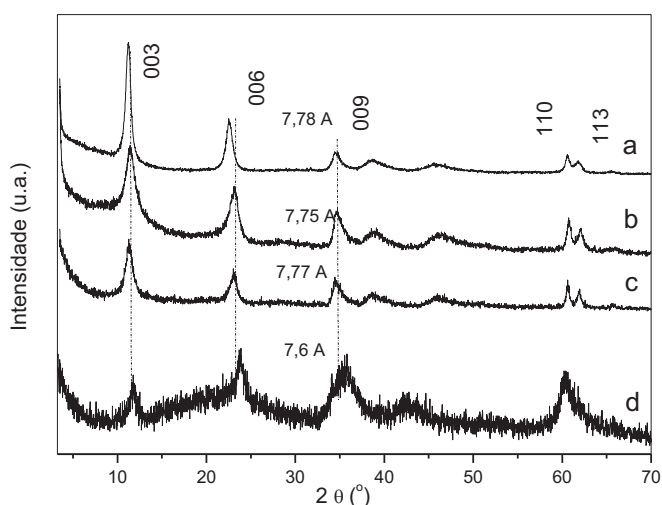
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 HDL E HDL-MOO₄

4.1.1 Difração de Raios X

Na Figura 9 são mostrados os difratogramas de raios X dos hidróxidos duplos lamelares Mg/Al-Cl sintetizado pelo método da coprecipitação (a), Mg/Al-MoO₄-SD sintetizado pelo método de síntese direta (b), Mg/Al-MoO₄-TI10 sintetizado pelo método da troca iônica com pH 10 (c) e Mg/Al-MoO₄-TI9 sintetizado pelo método da troca iônica com pH 9 (d).

Figura 9: Difratogramas de raios X dos HDL Mg/Al-Cl (a), Mg/Al-MoO₄-SD (b), Mg/Al-MoO₄-TI10 (c) e Mg/Al-MoO₄-TI9 (d).



Pelos difratogramas de raios X obtidos observa-se que os produtos sintetizados indicam estrutura lamelar devido à presença de picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (00l). No HDL Mg/Al-Cl (Figura 9a), os picos de difração foram indexados sobre um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo especial R-3m), frequentemente descrito na literatura para HDL sintéticos (BASAHÉL *et al.*, 2014).

Para minimizar os erros, o espaçamento basal desta fase foi calculado a partir da reflexão de maior ordem possível (neste caso 009), sendo que o valor obtido de 7,78 Å está de acordo com a literatura (BASAHHEL *et al.*, 2014). Em todos os HDL Mg/Al após tentativa de troca iônica, foi observado uma maior desordem estrutural, caracterizada pelo alargamento de todos os picos de difração não basais, especialmente no pH = 9 (Figura 9d).

Os espaçamentos basais obtidos para os compostos Mg/Al-MoO₄-SD, Mg/Al-MoO₄-TI10 e Mg/Al-MoO₄-TI9 foram respectivamente de 7,75 Å (Figura 9b), 7,77 Å (Figura 9c) e 7,60 Å (Figura 9d). Os valores dos parâmetros de rede “a” e “b” da estrutura correspondem aos valores de 3,05 Å, para os compostos Mg/Al-Cl (a), HDL Mg/Al-MoO₄-SD (b) e HDL Mg/Al-MoO₄-TI10 (c).

No material Mg/Al-MoO₄-TI9 (Figura 9d) não foi possível calcular os parâmetros de rede “a” e “b” devido a sobreposição dos picos (110) e (113). Tendo em vista a proximidade entre os valores obtidos de espaçamento basal de todos os compostos, foi constatado que a técnica de difração de raios X não foi suficiente para a comprovação ou não da intercalação de íons molibdato na matriz de HDL.

4.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

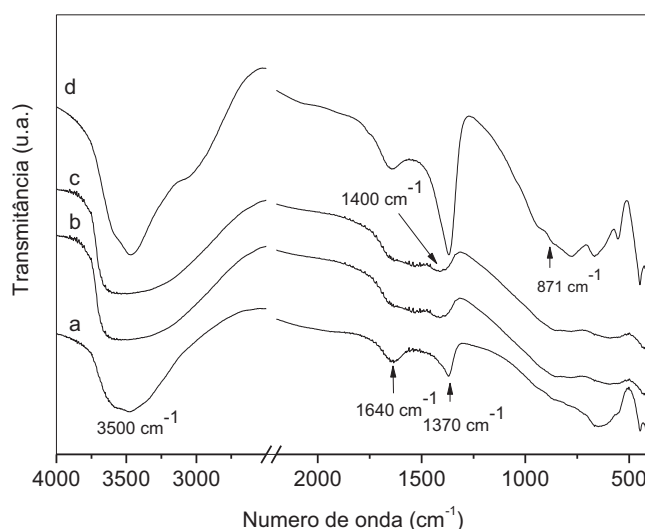
Os espectros de FTIR do HDL de Mg/Al-Cl, bem como de todos os HDL contendo íons molibdato (Figura 10), apresentam uma banda larga de absorção na região de 3500 cm⁻¹ que é atribuída às vibrações de grupamentos hidroxila provenientes das lamelas dos HDL e de moléculas de água intercaladas e/ou adsorvidas.

Na região de 1640 cm⁻¹ são observadas as bandas relativas à deformação angular das moléculas de água, comum para todos os compostos. As bandas na região de 460, 550 e 790 cm⁻¹ são atribuídas ao modo vibracional da ligação Al-OH, as quais são características para a formação de hidróxidos duplos lamelares contendo átomos de alumínio (LIU *et al.*, 2014).

As bandas localizadas em 1370-1384 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao íon carbonato. Apesar de não ter sido utilizado nenhum composto à base de carbonato nas sínteses dos HDL, estes podem facilmente contaminar as soluções durante a

reação, pela presença de CO_2 atmosférico (RAMANAUSKE *et al.*, 2014). As bandas em 871 cm^{-1} são atribuídas a ligações Mo-O (PALERMO *et al.*, 2013) o que atesta que os materiais (b), (c) e (d) possuem o ânion molibdato em suas estruturas, bem como ânions carbonato como impurezas.

Figura 10: Espectros de FTIR dos compostos Mg/Al-Cl (a), Mg/Al-MoO₄-SD (b), Mg/Al-MoO₄-TI10 (c) e Mg/Al-MoO₄-TI9 (d).



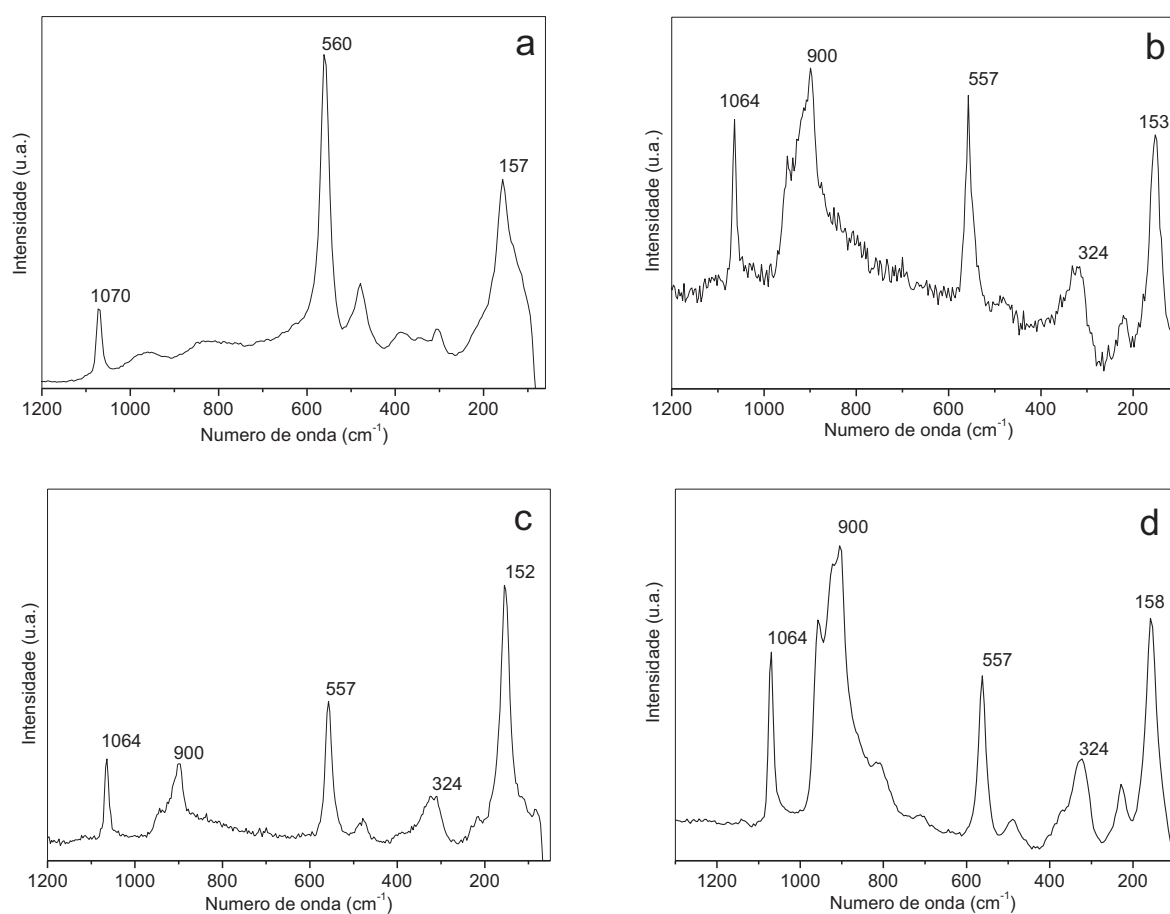
4.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 11 apresenta o espectro Raman do HDL Mg/Al-Cl, bem como dos HDL intercalados com ânion molibdato, obtidos por troca iônica ou síntese direta em diferentes pH.

Na Figura 11 (a), o espectro de Raman mostra a presença de bandas em aproximadamente 1059 e 1064 cm^{-1} , atribuídas ao ânion carbonato (FROST *et al.*, 2014). A banda em aproximadamente 557 cm^{-1} é atribuída às vibrações relativas as ligações Al-O-Mg da estrutura do HDL em questão (DOBREA *et al.*, 2015). Na Figura 11 (b), (c) e (d) existe uma banda larga relativa ao íon molibdato em três dos espectros, o que indica o processo de imobilização dessa espécie no HDL (banda intensa em 900 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento simétrico da ligação Mo-O e banda em aproximadamente 320 cm^{-1}) (DOBREA *et al.*, 2015). Embora não quantitativo, a técnica de Raman permite inferir que na Figura 11 (b) há uma maior

proporção de molibdato em relação ao carbonato. Na Figura 11 (c) essa proporção é menor e na Figura 11 (d) a proporção é maior. Sendo assim, os resultados de espectroscopia Raman endossaram os fatos que foram constatados através de FTIR (presença de ânions molibdato e carbonato), ao passo que permitiram uma determinação qualitativa de uma ordem decrescente a respeito de quais compostos possuem os maiores teores de molibdato em suas estruturas: (d) > (b) > (c).

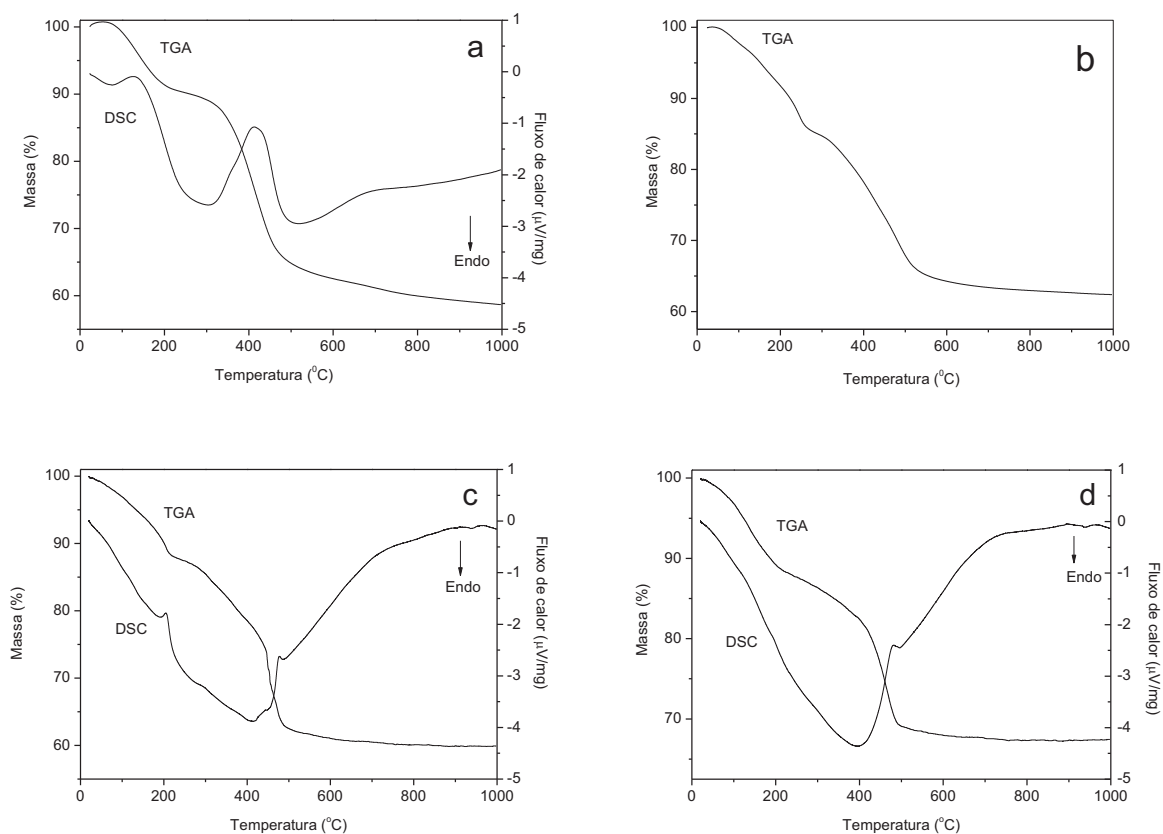
Figura 11: Espectros Raman dos HDL Mg/Al-Cl (a), Mg/Al-MoO₄-SD (b), Mg/Al-MoO₄-TI10 (c) e Mg/Al-MoO₄-TI9(d).



4.1.4 Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e calorimetria exploratória diferencial - DSC)

Na curva de DSC do HDL Mg/Al-Cl (Figura 12a), foram observados três picos endotérmicos largos, sendo o primeiro, em torno de 100 °C, atribuído ao processo de remoção de moléculas de água adsorvidas/intercaladas.

Figura 12: Curvas de análise térmica dos HDL Mg/Al-Cl (a), Mg/Al-MoO₄-SD (b), Mg/Al-MoO₄-TI10 (c) e Mg/Al-MoO₄-TI9 (d).



O segundo e terceiro picos (entre 200 e 600 °C) estão associados a processos de desidroxilação, eliminação dos íons intercalados, colapso da estrutura original do HDL e formação de óxidos nanoestruturados. A massa residual de 58,7% (65,1% em base seca, com perda de massa de 10,2% em 250 °C), é consistente com a contaminação do material com íons carbonato e redução da razão molar Mg/Al. Nos compostos (c) e (d) foi possível observar os eventos endotérmicos relevantes aos processos de remoção de moléculas de água adsorvidas/intercaladas, desidroxilação, eliminação dos íons intercalados, colapso da estrutura original dos HDL e formação de óxidos nanoestruturados.

Os compostos da Figura 12 (c) e (d) apresentaram perfis similares de DSC, ao passo que por problemas com o equipamento não foi possível realizar a medida de DSC do composto Figura 12 (b). Na curva de TGA dos materiais obtido por

síntese direta Figura 12 (b) e troca iônica em diferentes pH Figura 12 (c) e (d), foram observados perfis similares de perda de massa em relação ao HDL Mg/Al-Cl (Figura 12a), porém com menores variações de massa quando comparadas com o composto inicial.

O valor de massa residual para o HDL Mg/Al-Cl foi de 58,7% (65,1% em base seca, com perda de massa de 10,2% em 250 °C), enquanto que para os compostos da Figura 12 (b), (c) e (d) foram observados valores finais de massa residual correspondentes a 62,3% (72,86% em base seca, com perda de massa de 14,5% em 270 °C), 59,9% (68% em base seca, com perda de massa de 12% em 217 °C) e 67,35% (76,5% em base seca, com perda de massa de 12% em 222 °C), respectivamente. O valor de massa residual esperado para uma razão molar Mg/Al 3:1 é de 77,19%, sendo que os resultados obtidos estão abaixo deste valor, evidenciando que todos os compostos apresentaram uma redução da razão molar Mg/Al.

Em todos os casos, foi possível observar que os valores de massa residual eram maiores do que para o HDL Mg/Al-Cl. Este fato provavelmente pode ser justificado pela presença adicional de óxidos de molibdênio provenientes da decomposição térmica do ânion molibdato dos HDL intercalados. Esta tendência pode ser corroborada pelos resultados obtidos via EDS.

4.1.5 Espectroscopia de dispersão de energia

Embora a análise seja semi-quantitativa, através dos resultados da análise por espectroscopia por dispersão em energia (Tabela 5), pôde-se identificar os diferentes constituintes das amostras em percentual atômico. Através da análise da Tabela 5, pode-se observar que o cloreto foi totalmente substituído, porém a quantidade de molibdênio é menor que o esperado. O que resta é o carbonato, que não foi substituído. Este fato pode ser justificado pela análise entre as razões Al/Mo. As quantidades esperadas de molibdênio nos compostos da Figura 10 (b), (c) e (d) seriam de 3,62, 3,74 e 3,65 respectivamente.

No entanto as porcentagens atômicas experimentais de molibdênio ficaram bem abaixo do esperado (2,03, 1,3 e 2,3, respectivamente), indicando que ânions carbonato foram intercalados no lugar de ânions molibdato, sendo que esta tendência pode ser

corroborada pelos resultados de espectroscopia Raman e DRX.

Tabela 5: Percentual atômico dos elementos nos compostos HDL Mg/Al-Cl (a), HDL Mg/Al-MoO₄- síntese direta (b), HDL Mg/Al-MoO₄- troca iônica (c) e (d).

Composto	O (%)	Mg (%)	Al (%)	Cl (%)	Mo (%)
HDL Mg/Al-Cl (a)	64,6	21,4	8,4	5,6	-
HDL Mg/Al-MoO ₄ -SD (b)	73,5	17,2	7,3	-	2,0
HDL Mg/Al-MoO ₄ -TI10 (c)	73,0	18,1	7,6	-	1,3
HDL Mg/Al-MoO ₄ -TI9 (d)	70,8	19,6	7,3	-	2,3

% - percentual atômico.

Tais valores experimentais também estão de acordo com a ordem proposta, na seção anterior, de compostos com maior teor de molibdato: Figura 9 (d) > (b) > (c). Com a análise da Tabela 5 também é possível identificar que a razão molar Mg/Al utilizada nas sínteses (3:1) não foi confirmada por EDS onde valores de 2,56:1, 2,4:1, 2,39:1 e 2,69:1 foram obtidas respectivamente para os compostos da Figura 9 (a), (b), (c) e (d). Estes resultados corroboram o que foi discutido nas medidas de análise térmica, onde esta tendência já havia sido observada.

4.1.6 Testes de Atividade Catalítica

Realizaram-se testes preliminares de atividade catalítica com os compostos sintetizados. Primeiramente, avaliou-se a conversão térmica da reação, quando utilizadas as seguintes condições operacionais: razão molar metanol:óleo de 35:1, 4 h de reação e temperatura de 120 °C. A conversão térmica obtida foi de 17,8%.

Em seguida, testaram-se os compostos sintetizados, utilizando as mesmas condições operacionais citadas com uma quantidade de catalisador de 5% em relação a massa de óleo, avaliando o HDL Mg/Al-Cl, Mg/Al-Cl calcinado a 250 °C, HDL Mg/Al-MoO₄- troca iônica pH 10, e Mg/Al-MoO₄- troca iônica pH 10 calcinado a 250 °C, obtendo conversões de óleo de soja em ésteres metílicos de 5,5, 13,8, 1,8 e 2,5%, respectivamente.

A calcinação melhorou a atividade catalítica, porém todas as conversões foram inferiores a conversão térmica obtida nessas condições operacionais. O

catalisador utilizado, por conter impurezas de carbonato conforme o discutido nas caracterizações realizadas, provavelmente inibiu a atividade catalítica dos compostos.

4.2 HAZN E HAZN-MOO₄

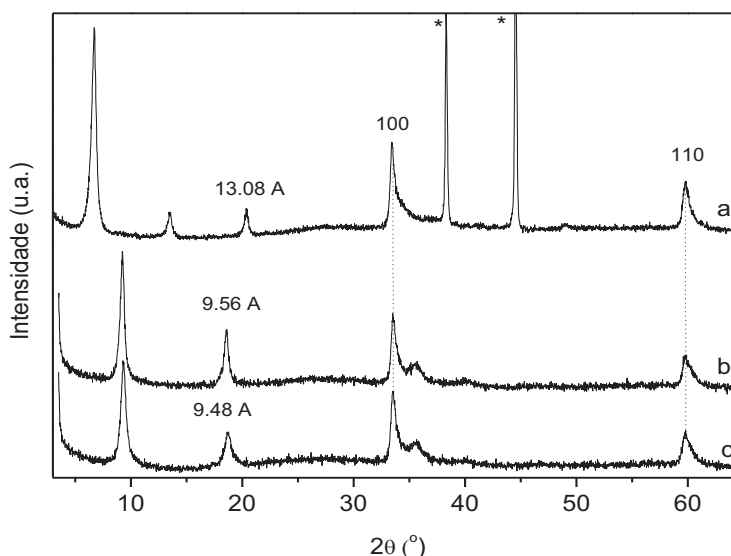
4.2.1 Difração de Raios X

O difratograma de raios X do composto HAZN (Figura 13a) apresenta um perfil típico de material lamelar com uma sequência de picos basais (00l), seguido de picos em 33,5° e 59,8° (em 2 θ), atribuídos aos picos não basais indexáveis com os índices 100 e 110, respectivamente.

Esses picos apresentam-se na forma de dentes de serra o que preconiza uma desordem estrutural ao longo do empilhamento das lamelas (turboestratividade). A distância basal calculada pelo pico de maior ordem possível para o HAZN ($n = 3$) é de 13,08 Å, sendo consistente com o composto (Ni₃Zn₂(OH)₈(OAc)₂.3H₂O) (RAJAMATHI et al., 2000; RAJAMATHI et al., 2009).

Após reação de troca iônica pelo íon molibdato, os materiais tiveram a distância basal reduzida para 9,56 e 9,48 Å, para os materiais onde a reação de troca iônica foi conduzida em pH = 8,2 e 8,8, respectivamente. Uma evidência da manutenção da estrutura do composto está relacionada com a manutenção dos dois picos de difração não basais (100 e 110) e de reflexões basais com quase a mesma largura evidenciado que o composto manteve a sua estrutura após a reação de troca iônica. As distâncias basais são consistentes com o diâmetro do ânion molibdato, que é igual a 4,92 Å (9,56 - 4,77 Å (espessura da lamela da Brucita) = 4,79 Å; 9,48 - 4,77 Å (espessura da lamela da brucita) = 4,71 Å) (ARDAU et al., 2012).

Figura 13: Difratomogramas de raios X do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c). * = Al do porta-amstras.



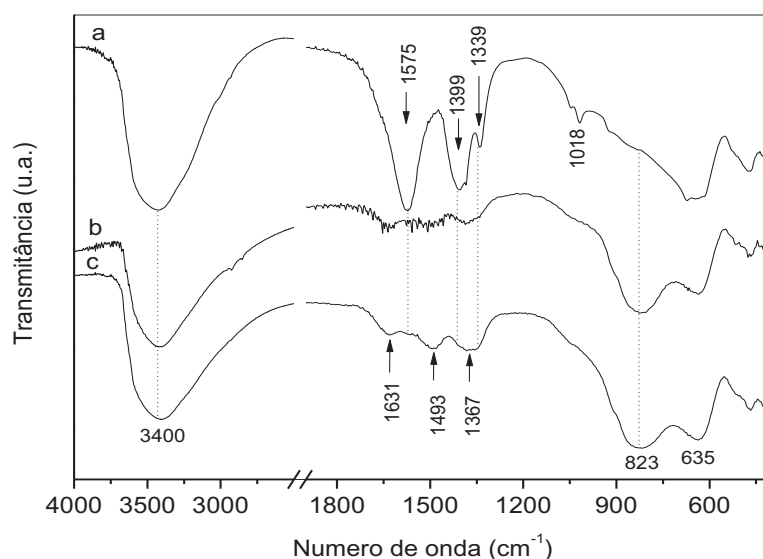
O molibdato pode ser intercalado ao longo da direção do eixo de C3 e C2 perpendiculares às lamelas, gerando distâncias de 5,2 e 4,8 Å, respectivamente (TWU, J. e DUTTA P. K., 1992), que são próximos dos valores mencionados de 4,79 e 4,71 Å.

4.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Todos os materiais foram também caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de forma semelhante à difração de raios X, evidenciam os processos de troca iônica entre o íon acetato e o íon molibdato (Figura 14). O espectro do HAZN (Figura 14a) apresenta uma banda alargada em 3400 cm^{-1} , associada a vibração de hidroxilas que fazem ligações de hidrogênio com a água. Em 1575 cm^{-1} e em 1399 cm^{-1} , as bandas intensas surgem devido a presença de estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-O dos grupos carboxilatos respectivamente. Em 1339 cm^{-1} , a banda se refere à deformação simétrica do grupamento da ligação C-H dos grupos $-\text{CH}_3$ e em 1018 cm^{-1} aparece a banda de rocking do grupamento metila (BISWICK et al., 2009).

Após reação de troca iônica dos íons acetato pelos íons molibdato, as bandas intensas atribuídas aos íons acetato são quase que na totalidade substituídas por bandas em 1631, 1493, 1367, 823 e 635 cm^{-1} . As duas últimas bandas são atribuídas à vibração e estiramentos simétricos e antissimétricos de Mo–O–Mo (PALMER et al., 2008). No geral o espectro é praticamente idêntico àquele reportado para a intercalação de íons molibdato em hidróxidos duplos lamelares de Al e Zn porém a presença da espécie MoO_4^- não pode ser totalmente excluída (RIVES e ULIBARRI, 1999; PALMER et al., 2009; DOBREA et al., 2015).

Figura 14: Espectros de FTIR do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons molibdato em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c).



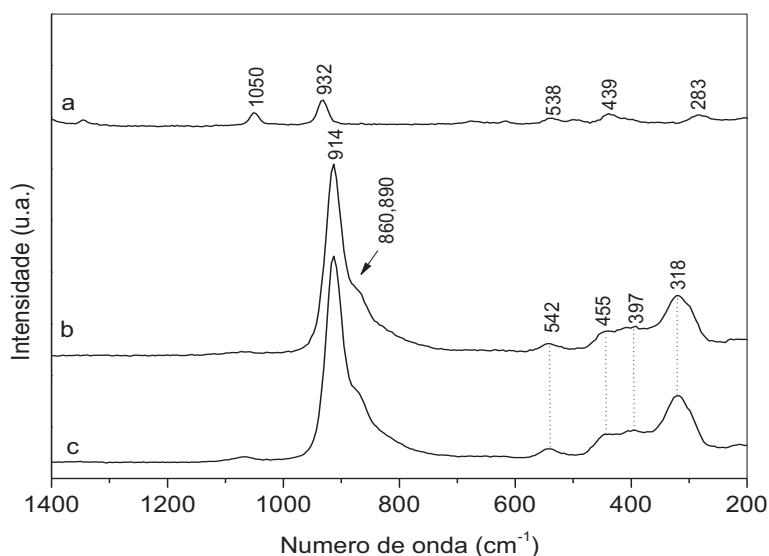
4.2.3 Espectroscopia Raman

A Figura 15 mostra o espectro Raman do material HAZN (a) e após reação de troca iônica com os íons molibdato, em duas diferentes condições (em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c)). Assim como constatado por DRX e FTIR, os espectros Raman mostram claramente a alteração da posição das bandas. No HAZN, bandas em baixa intensidade observadas em 1050 e 932 cm^{-1} , são substituídas por bandas intensas em 914 (ombros em 860 e 890 cm^{-1}) e 318 cm^{-1} , além de bandas de menor intensidade em 542, 455 e 397 cm^{-1} , independente do pH utilizado na reação de troca iônica.

As bandas em 914 cm^{-1} e ombros em 880 cm^{-1} são atribuídas aos modos de

estiramento simétrico característicos da ligação Mo-O dos ânions molibdato, enquanto que o ombro em 860 cm^{-1} é atribuído ao modo de estiramento assimétrico da mesma ligação. A banda em 318 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração ν_4 dos ânions molibdato (RIVES e ULIBARRI, 1999; PALMER et al., 2008; PALMER et al., 2009).

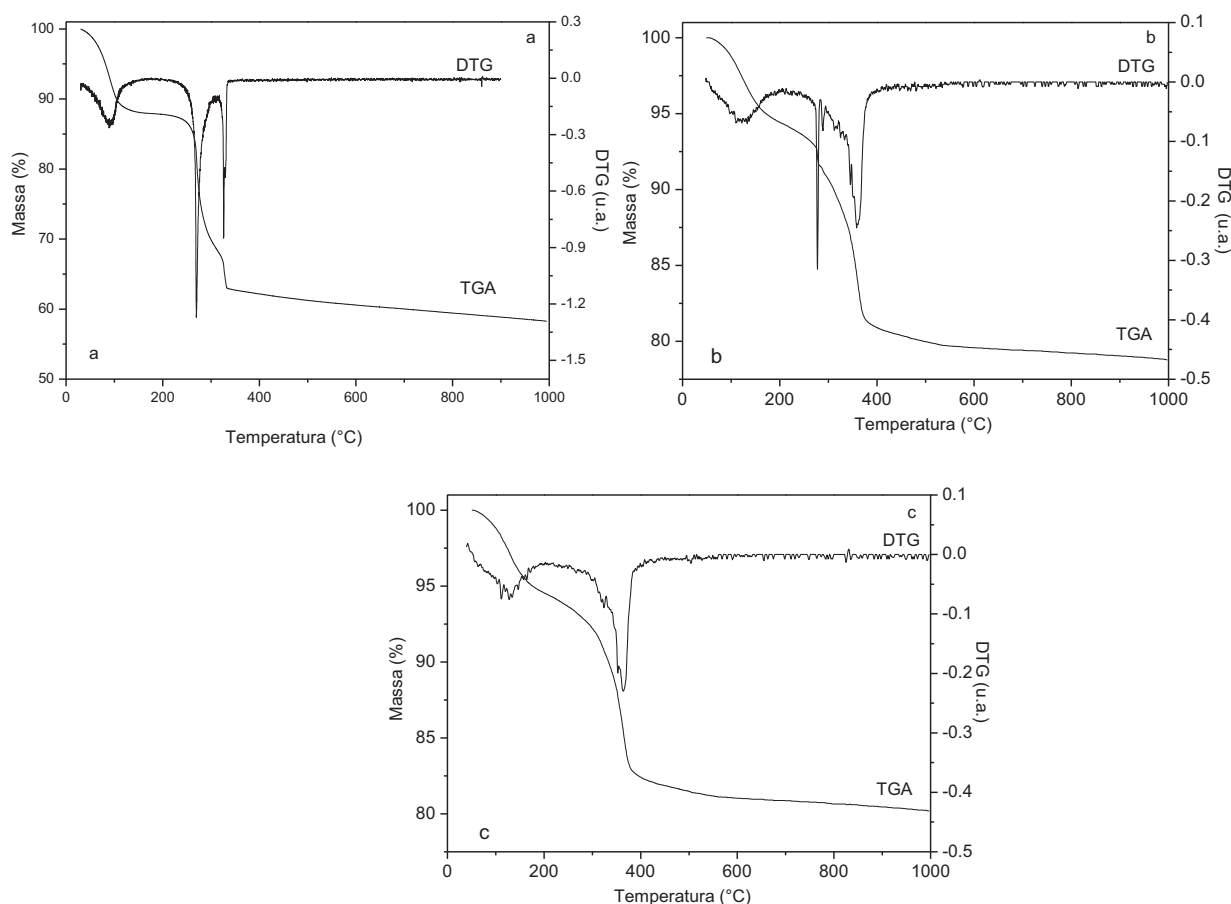
Figura 15: Espectros Raman do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons molibdato em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c).



4.2.4 Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTG)

As medidas de TGA/DTG dos compostos analisados (Figura 16) demonstram que o composto HAZN (Figura 16a) apresenta 3 eventos de perda de massa com mínimos em 90, 270 e 326 °C, nas curvas de DTG. A perda de massa até 200 °C foi de 12,21%, o que corresponde a remoção de umidade, quer adsorvido nos cristais ou de hidratação dos íons intercalados. A massa residual a 1000 °C foi de 58,26% (em base seca, 66,36%), que foi próximo do valor de 68,96% esperados com base na fórmula teórica (em base seca) previsto na síntese: $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{2.4} \cdot 2,28\text{H}_2\text{O}$ ou ainda $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,50}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{0,50} \cdot 1,07\text{H}_2\text{O}$. Os resíduos gerados após a medida foram investigados por difração de raios X e revelaram a presença de NiO e ZnO (não mostrado).

Figura 16: Curvas de TGA/DTG do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons molibdato em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c).



As curvas TGA/DTG obtidos após a reação de troca iônica em dois pH são diferentes, e a quantidade de resíduos foi maior do que a quantidade de resíduo obtido por HAZN, como esperado. Para uma amostra preparada a pH 8,2 (HZNMoO₄-8.2) (Figura 16b), os mesmos três picos de DTG são observados, mas a perda de massa até 200 °C foi de 5,57%, enquanto que o resíduo total a 1000 °C correspondeu a 78,77% (83,42% em base seca). Este valor foi ligeiramente menor do que o valor teoricamente previsto para a troca completa de etilo/íons molibdato (Ni₃Zn₂(OH)₈(MoO₄)), para que o conteúdo de resíduos seria 87,84% (desvio de 5,3%).

O pico estreito em 278 °C na curva de DTG evidencia pequena contaminação do material com íons acetato. Este pico também surgiu na curva de DTG de HAZN (Figura 16a). A curva de DTG do material obtido com pH 8,8 (HZNMoO₄-8.8) (Figura 16c) mostrado dois picos (130 e 360 °C). A perda de massa até 200 °C foi de 5,4%, atribuído à perda de água, e o resíduo obtido a 1000 °C correspondeu a 80,19% da

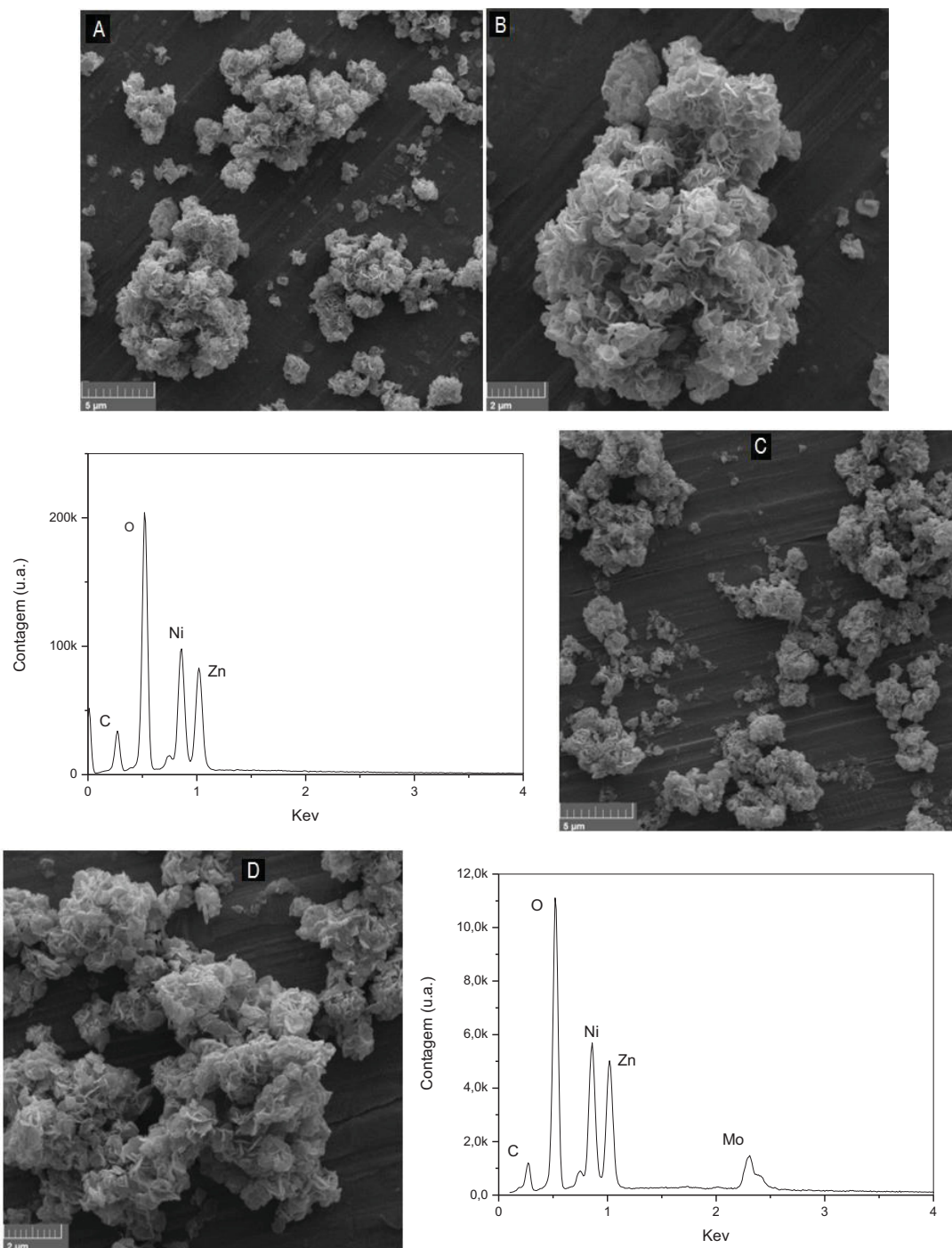
massa inicial (84,8% em base seca). Este valor residual foi próximo ao valor teórico (88,05%) (desvio de 3,7%), demonstrando que os íons de acetato foram quase totalmente substituídos pelos íons molibdato. Em ambos $\text{HZNMoO}_4\text{-8,2}$ e $\text{HZNMoO}_4\text{-8,8}$, o teor de resíduos foi sistematicamente inferior ao valor teórico, provavelmente como resultado da volatilização e MoO_3 , que ocorre a temperaturas mais elevadas do que $700\text{ }^\circ\text{C}$ (SABURI et al., 2002).

4.2.5 Espectroscopia de dispersão de energia

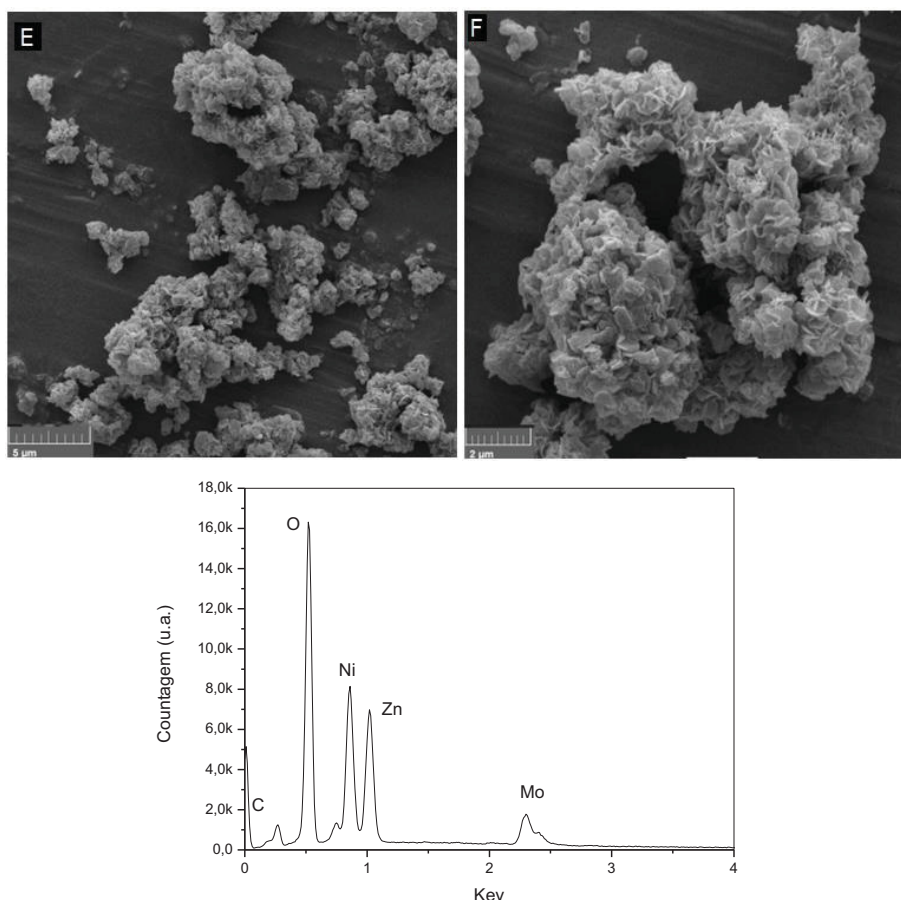
A Figura 17 mostra os resultados obtidos por MEV e EDS. Em todos os materiais, são observados cristais com morfologia na forma de placas, o que é esperado para materiais com estruturas lamelares. As dimensões das partículas são da ordem de alguns micrométricos ao longo dos planos das lamelas e sub-micrométricas ao longo do empilhamento das lamelas. Para o HAZN e após intercalação de íons molibdato em pH 8,2 e 8,8, onde as fórmulas teóricas dos materiais são respectivamente de $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{MoO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, as razões entre as percentagens atômica teórica de Ni/Zn de 1,5, são relativamente distantes daquelas encontradas para os três materiais, respectivamente de: 1,2, 1,0 e 1,4 para o HAZN e após reação de troca iônica com íons molibdato em pH = 8,2 (b) e pH = 8,8 (c), respectivamente. A fórmula se aproxima de $\text{Ni}_{0,70}\text{Zn}_{0,60}(\text{OH})_2(\text{A}^{-n})_{2x/n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (onde $\text{A} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ou MoO_4^{-2}), sendo os valores próximos daqueles obtidos para o mesmo sistema porém utilizando o método mecanoquímico para a preparação dos materiais (THOMAS, 2012).

Apesar dessa constatação, as amostras analisadas estão longe das ideais para a análise por EDS, sendo que os dados só podem ser avaliados de forma qualitativa.

Figura 17: Imagens de MEV (com ampliações de 10 kx e 20 Kx) e espectros de EDS (abaixo) do HAZN (A,B), HZN-MoO₄- 8,2 (C,D) e HZN-MoO₄- 8,8 (E,F).



Continua figura 17



Apesar dessa observação, o leve abaixamento da razão molar nos três casos pode estar associado à parcial superposição dos picos de ambos os metais o que dificulta o processo de deconvolução, comprometendo parcialmente essa quantificação ou a pequenas alterações nas razões molares, especialmente quando o material foi submetido à troca iônica acetato/molibdato. Além dos metais, foi detectada a presença de carbono em todas as amostras, especialmente na amostra HAZN. Apesar dessa detecção, esse elemento é de difícil quantificação devido às baixas energias dos fótons emitidos.

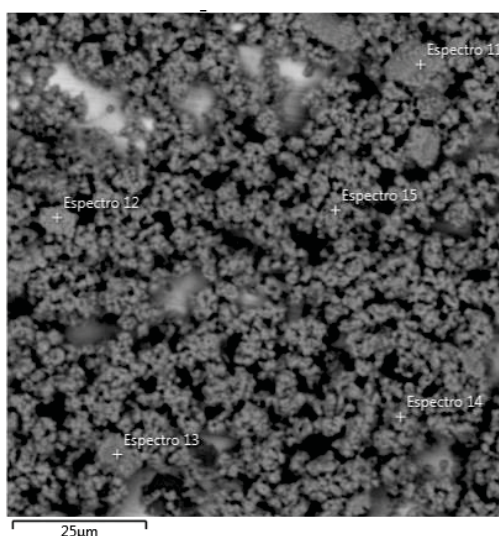
Nas amostras após a reação de troca iônica, molibdênio passou a ser detectado, com o seu teor abaixo do previsto, o que sugere a troca parcial dos íons acetato pelo íons molibdato embora o íons acetato não tenham sido detectado nem por FTIR e nem por espectroscopia Raman.

As razões molares Zn/Mo e Ni/Mo esperadas para as fórmulas ideais de 2 e

3, foram detectadas como sendo de 3,5 e 3,5 para o material após reação de troca iônica com íons molibdato em $\text{pH} = 8,2$ e de 2,9 e de 4,2, para o material obtido em $\text{pH} = 8,8$ (c). Essa é mais uma evidência de que o teor de íons molibdato é sub-estequiométrico, estando provavelmente sendo contaminado com íons acetato ou carbonato.

Para realização destas análises foram retirados espectros em 5 diferentes regiões das amostras, como mostrado da Figura 18.

Figura 18: Imagens de MEV com a região dos 5 espectros coletados para o HZN-MoO₄- 8,8



Para todos materiais caracterizados por EDS foi empregado o mesmo método e por essa razão será descrito detalhadamente somente para o composto HZN-MoO₄ 8,8. Foram utilizadas 5 regiões pontuais em lugares distintos na mesma imagem para verificar a homogeneidade da amostra. A partir dessas regiões foram obtidos os espectros de EDS (considerando a média das 5 regiões).

A Tabela 6 apresenta a composição da amostra HZN-MoO₄-8,8 coletada nas 5 regiões apontadas na Figura 18 em percentual atômico. As amostras analisadas apresentaram homogeneidade, e desta forma os dados que não corroboram a este tipo de fase foram descartados para fins estatísticos. Neste caso, apenas um dos pontos foi descartado.

Tabela 6: Resultado da análise de EDS para a amostra HZN-Mo-8,8 feita em 4 regiões pontuais

Elemento	% atômica	% atômica	% atômica	% atômica	Média	Desvio
C	21,2	22,1	18,8	16,8	20,0	2,4
O	59,4	56,5	51,4	50,7	54,0	4,2
Ni	5,12	6,7	14,8	16,8	10,8	5,8
Zn	11,3	11,6	12,0	12,1	11,8	0,3
Mo	2,9	3,07	3,0	3,6	3,0	0,3
Total:	100	100	100	100	-	-

4.2.6 Testes de Atividade Catalítica

Um planejamento fatorial total 2^3 foi elaborado para o HAZN e o HZN-MoO₄-8,8 calcinado a 250 °C, para avaliar a atividade catalítica nas reações de transesterificação em meio heterogêneo para produção de ésteres metílicos. A Figura 19 detalha as etapas realizadas para síntese do catalisador HZN-MoO₄-8,8, antes e após a calcinação a 250 °C.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7 foi possível estabelecer os fatores de influência positiva ou negativa, em pontos percentuais, para cada variável ou interação entre eles. A análise para efeitos isolados, bem como para as interações combinadas entre cada variável destacada na Tabela 8 fornece dados importantes sobre a magnitude de cada termo. Com a finalidade de avaliar quais os termos são realmente insignificantes, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) (Tabela 9). Os valores de p inferiores a 0,05 são considerados significativos, tanto para o modelo como para os seus respectivos termos (CHEN et al., 2015). A análise de variância revelou que os termos C (catalisador) e AB (temperatura e razão molar combinados) não foram efeitos significativos no processo.

Figura 19: Esquema das etapas realizadas para síntese do catalisador utilizado nos testes de atividade catalítica para produção de alquil ésteres.

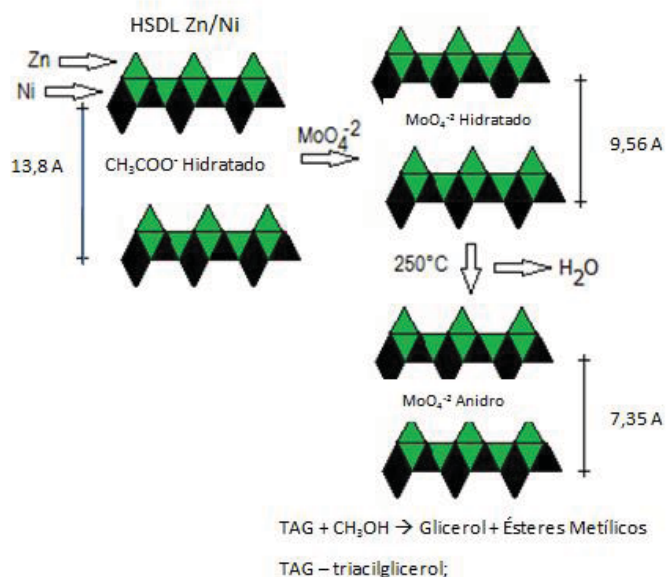


Tabela 7: Resultados da transesterificação obtidas com o planejamento fatorial total aplicado com o HZN-MoO₄-8,8 como catalisador

EXP	Temperatura (°C)	Razão Molar	Cat. (%)	Conversão Catalítica (%)	Conversão Térmica (%)	Ganho de Conversão (%)*
1	120	15	5	57	4,9	52,1
2	140	15	5	82	5,4	76,6
3	120	45	5	66,4	6,2	60,2
4	140	45	5	87,2	6,4	80,8
5	120	15	10	55,8	4,9	50,9
6	140	15	10	73,9	5,4	68,5
7	120	45	10	82,5	6,2	76,3
8	140	45	10	89,1	6,4	82,7
9	130	30	7,5	82,3	5,2	77,1
10	130	30	7,5	83,8	5,2	78,3
11	130	30	7,5	80,4	5,2	75,2

* Ganho de conversão = (Conversão catalítica) – (Conversão térmica e rampa de aquecimento)

A análise de regressão múltipla foi empregada nos dados, e entre os modelos que foram sugeridas pelo software Expert® (linear, duas interações dos fatores (2FI), quadrático e cúbico), o modelo 2FI foi escolhido como o mais adequado, uma vez que com ele um ajuste de modelo foi atingido (SANTOS et al., 2013).

A equação final do modelo, de média 76,40 e desvio padrão de 2,04, é:

$$\text{Convers\~ao} = -191,125 + 2,065 \times T + 1,4892 \times RM + 11,42 \times Cat - 0,01308 \times T \times RM - 0,1055 \times T \times Cat + 0,091 \times RM \times Cat$$

(Eq. 4)

Onde, T = temperatura (°C); RM = razão molar (álcool:óleo); cat = catalisador (%).

O coeficiente de determinação (R^2) representa a percentagem de variação, em uma determinada resposta, o que é atribuído ao modelo em vez de erros aleatórios. Um modelo bem ajustado não deve possuir um valor R^2 inferior a 0,90. Quando R^2 é próxima de 1, isto significa que o modelo empírico é adequado para os dados obtidos (SANTOS et al., 2013).

Tabela 8: Efeitos das variáveis isoladas e suas interações.

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Temperatura	17,63
Razão Molar	14,13
Catalisador	2,18
Temperatura: Razão Molar	-3,93
Temperatura: Catalisador	-5,28
Razão Molar: Catalisador	6,82
Temperatura: Temperatura	17,63
Razão Molar: Razão Molar	14,13
Catalisador: Catalisador	2,18

O valor de R^2 para a resposta (0,9898) foi maior do que 0,90, o que indica a boa qualidade dos modelos obtidos. Adicionando uma variável para o modelo será sempre aumentar o valor R^2 , independentemente da sua significância estatística, no entanto. Assim, um elevado valor de R^2 não significa que, em cada caso, o modelo que lhe corresponde é adequado. Assim, é melhor usar um R^2 ajustado ($\text{adj-}R^2$) de mais de 0,90 para avaliar a adequação de um modelo (SANTOS et al., 2013). O valor $\text{adj-}R^2$ obtido foi de 0,9694 para a resposta. Isto é muito importante, uma vez

que um elevado valor de adj-R^2 significa que os termos insignificantes não foram incluídos no modelo.

Tabela 9: Análise de Variância

Termos	Soma dos quadra- dos	F-valor	p-valor
Modelo	1209,40	48,50	0,0045
A: Temperatura	621,28	149,49	0,0012
B: Razão Molar	399,03	96,01	0,0023
C: % catalisador	9,46	2,28	0,2285
AB	30,81	7,41	0,0724
AC	55,65	13,39	0,0353
BC	93,16	22,42	0,0179
Falta de ajuste	6,66	2,29	0,2691
Erro puro	5,81		

O coeficiente de variação (CV) descreve a extensão da dispersão de dados. Como regra geral, um CV não deve ser superior a 10%. O valor CV obtidos neste trabalho (2,67%) não excede esse limite, o que representa uma boa precisão e confiabilidade nas experiências que foram realizadas (SANTOS et al., 2013).

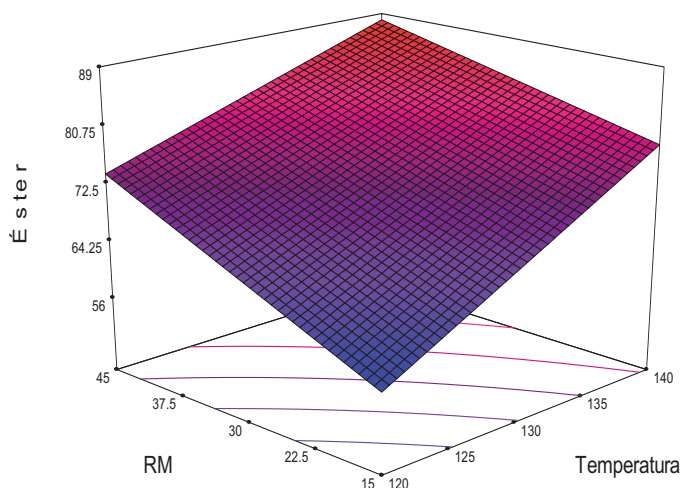
A Figura 20 mostra o gráfico de superfície de resposta para a temperatura, razão molar e percentual de catalisador de acordo com a resposta obtida (conversão catalítica).

Para todas as superfícies, é possível executar uma interpretação gráfica sobre a magnitude do efeito em relação a cada variável. Por exemplo, a inclinação da superfície no eixo da temperatura é consistente com o fato de que esta variável em questão é a mais relevante para o sistema de transesterificação, enquanto que a inclinação no eixo B (RM) indica o elevado nível de importância RM. Os valores de resposta maiores foram observados nas regiões de superfície 7,5-10% de catalisador.

Os pontos ideais para cada modelo foram obtidos por seleção de alguns parâmetros de conveniência, tais como quantidades menores de catalisador e temperatura visando uma diminuição do custo, e maximizando razão molar e valores

elevados de conversão. O uso de razões molares maximizadas justifica-se pela sua recuperação através de colunas de destilação. Portanto, o ponto sugerido para a conversão catalisada foi: 130 °C, 45:1 de razão molar e 6,4% de catalisador, com uma conversão de 80% predito. Este ponto foi validado por testes que empregaram as condições propostas, e um valor experimental de $79,46 \pm 2,30\%$ foi obtido. Por conseguinte, o modelo é apropriado para a previsão dos parâmetros reacionais sobre a transesterificação de óleo de soja com metanol.

Figura 20: Gráficos de superfície de resposta com 7,5% de catalisador.



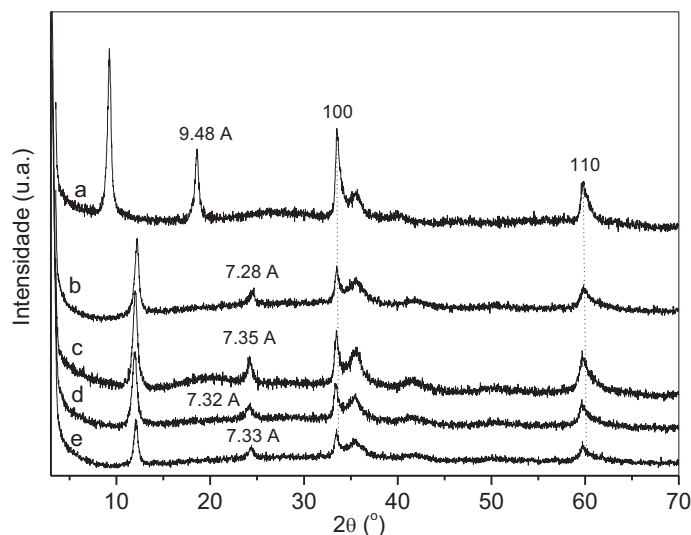
O uso de razões molares elevadas como a de 42:1 foi reportado por Saka e Kusdiana (2001), para transesterificação com metanol em reação supercrítica. Sree et al. (2009), utilizaram uma proporção de 53:1 para atingir uma conversão de 98%.

Li et al. (2011), variaram a massa de catalisador no intervalo de 1,0% a 9,0% em relação a massa do óleo. Os resultados mostraram que a reação de transesterificação é fortemente dependente do catalisador utilizado. Quando a massa do catalisador é explorada na faixa de 1,0% até 6,0%, o rendimento de produção de ésteres metílicos aumenta. No entanto, com o incremento no aumento da massa do catalisador, o rendimento de ésteres metílicos é reduzido, provavelmente devido aos fenômenos de mistura entre os reagentes, produtos e catalisador sólido. A massa de catalisador ótima para a reação em estudo foi de 6,0%, razão molar metanol

:óleo de 14:1, temperatura de 60 °C e tempo de reação de 2 h. A conversão obtida para este caso foi de 92,40%.

O HZN-MoO₄- 8,8 foi investigado por difração de raios X antes da calcinação, após calcinação a 250 °C e após uso e dois reusos como catalisador na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. Neste caso utilizou-se as condições operacionais otimizadas: razão molar metanol:óleo de 45:1, temperatura de reação de 130 °C, 3 h de tempo de reação e 6,4% de catalisador em relação a massa de óleo (Figura 21).

Figura 21: Difratogramas de raios X do material HZN-MoO₄-8,8 (a), após calcinação à 250 °C (b), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (c), primeiro reuso (d), segundo reuso (e).



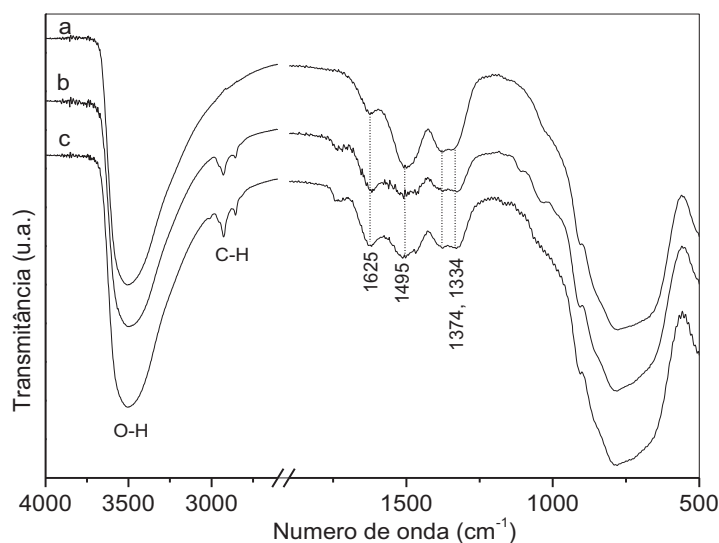
Observa-se que o material HZN-MoO₄- 8,8 possui uma distância basal de 9,48 Å (Figura 21a) e após calcinação a 250 °C, essa distância é reduzida para 7,28 Å (Figura 21b). Considerando-se o fato de nessa temperatura o material está na forma anidra (vide curva de TGA na Figura 16c), supõe-se que nessa fase o íon molibdato se encontra desidratado.

Após a utilização em 3 ciclos reacionais (1 uso e 2 reusos) na transesterificação de óleo de soja com metanol, o material é recuperado na forma intacta e preserva a sua estrutura, onde a distância basal obtida foi de 7,28 Å (Figura 21c, 21d e 21e), dentro do erro experimental dessa determinação. Uma evidência a mais sobre a preservação da estrutura do material é a manutenção dos picos de difração não basais, indexados como 100 e 110, em todos os

difratogramas de raios X.

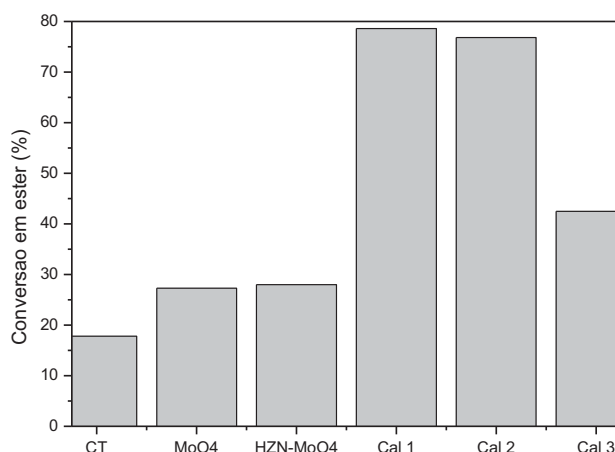
O HZN-MoO₄-8,8 também foi investigado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier após calcinação a 250 °C e após uso e um reuso como catalisador na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (Figura 22).

Figura 22: Espectros de FTIR do composto HZN-MoO₄-8,8 após calcinação a 250 °C (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c).



Observa-se que o material após reação de troca iônica apresenta bandas em 1631, 1493, 1367, 823 e 635 cm⁻¹ (Figura 22c) e após calcinação essas bandas estão presentes em 1625, 1495, 1374 e 1334 cm⁻¹, sendo estas preservadas após 2 ciclos de reação, demonstrando que o material é majoritariamente preservado. As bandas presentes na região abaixo de 1000 cm⁻¹ se tornaram alargadas, devido à redução de cristalinidade do material e outras bandas são observadas na região de 2800-2900 cm⁻¹, atribuídas a uma pequena contaminação de material orgânico, provavelmente produtos residuais como ésteres e ácidos graxos. A Figura 23 detalha a investigação de HZN-MoO₄-8,8 como catalisador na transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando as condições operacionais otimizadas. O HZN-MoO₄-8,8 submetido ao tratamento térmico a 250 °C proporcionou maior teor de éster do que o HZN-MoO₄-8,8 não calcinado (78,6 vs 28,3%).

Figura 23: Conversão em éster para um uso e 2 reusos do catalisador HZN- MoO₄-8,8 calcinado, CT: conversão térmica; MoO₄: quantidade de molibdato de sódio intercalado; HZN-MoO₄-8,8: composto sem calcinação; cal 1, 2 e 3: primeiro, segundo e terceiro usos do HZN-MoO₄-8,8 calcinado.

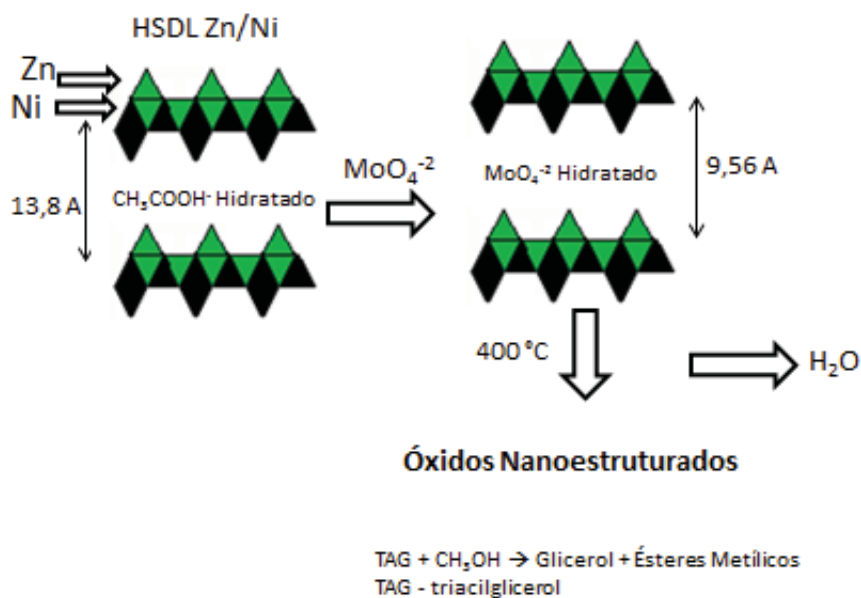


Para as duas primeiras reações usando o mesmo catalisador, o teor de éster não se alterou de forma significativa (uso 1: 78,6% e uso 2: 76,8%). No entanto, numa segunda reutilização do catalisador, o teor de éster reduziu acentuadamente (uso 3: 42,5%). Uma nova ativação térmica pode reativar o catalisador utilizado durante a reutilização 2. O teor de éster obtido na ausência do catalisador foi de 17,8%, e HZN-MoO₄-8,8 sem calcinação ou molibdato de sódio não contribuíram para a conversão de óleo de soja em ésteres de forma significativa (28,3 vs 27,4%).

Avaliou-se também o HZN-MoO₄-8,8 calcinado a 400 °C (Figura 24). Realizou-se testes preliminares de atividade catalítica para este catalisador, utilizando as seguintes condições operacionais: 4 h de reação, razão molar 35:1 (metanol: óleo), 130 °C de temperatura e 10% de catalisador em relação a massa de óleo sendo que a conversão obtida foi de 79,2 %.

O aumento da conversão em relação ao catalisador calcinado a 250 °C se deve ao fato do colapso da estrutura do material e formação de óxidos nanoestruturados predominantemente amorfos, provavelmente que atuam como suporte do íon molibdato (Figura 25). O colapso da estrutura era esperado, como mostrado na curva de TGA/DSC (Figura 16). Além disso, os óxidos, especialmente o ZnO podem ter também atividade catalítica.

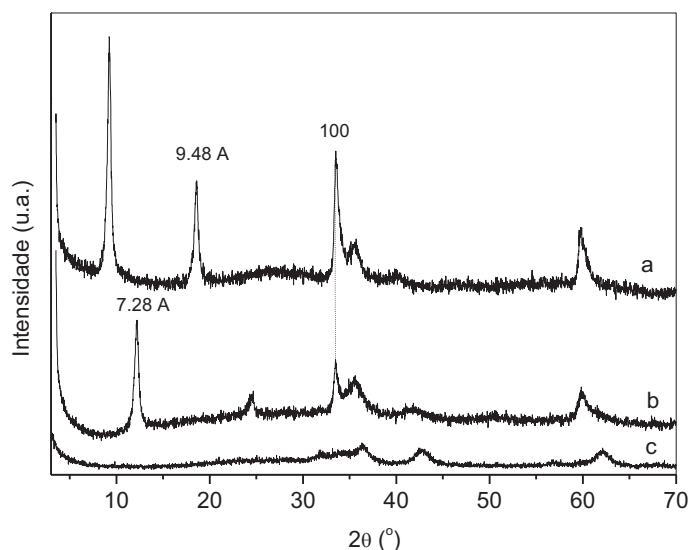
Figura 24: Esquema das etapas realizadas para síntese do catalisador calcinado a 400 °C utilizado nos testes de atividade catalítica para produção de alquil esterres.



Na Figura 25 são apresentados os difratogramas de raios X do sólido HZN-MoO₄-8,8 (Figura 25a), do sólido HZN-MoO₄-8,8 após a calcinação a 250 °C e do sólido HZN-MoO₄-8,8 após a calcinação a 400 °C. Como relatado anteriormente a redução na distância basal quando o composto é calcinado a 250 °C é proveniente a perda de água entre as lamelas.

Conforme observado no TGA/DSC para o HZN-MoO₄-8,8 (Figura 16c), a uma temperatura de 400 °C é esperado a desidroxilação do composto e formação dos óxidos dos metais correspondentes, o que fica evidenciado no difratograma (Figura 25c) onde o material é predominantemente amorfo.

Figura 25: Difratogramas de raios X do material HZN-MoO₄-8,8 (a), após calcinação à 250 °C (b), após a calcinação a 400 °C (c)



O mesmo procedimento para avaliação de atividade catalítica realizado para o HZN-MoO₄-8,8 foi realizado para o HAZN (Tabela 10).

Tabela 10: Resultados da Transesterificação obtidas com o planejamento fatorial total aplicado com o HAZN como catalisador

EXP	Temperatura (°C)	Razão Molar	Cat. (%)	Conversão Catalítica (%)	Conversão Térmica (%)	Ganho de Conversão (%)*
1	120	15	5	25,9	4,9	21
2	140	15	5	46,1	5,4	40,7
3	120	45	5	61,8	6,2	55,6
4	140	45	5	79,6	6,4	73,2
5	120	15	10	49,7	4,9	44,8
6	140	15	10	78,2	5,4	72,8
7	120	45	10	64,5	6,2	58,3
8	140	45	10	88,8	6,4	82,4
9	130	30	7,5	49,3	5,2	44,1
10	130	30	7,5	48,8	5,2	43,6
11	130	30	7,5	53,4	5,2	48,2

* Ganho de conversão = (Conversão catalítica) – (Conversão térmica + rampa de aquecimento)

A análise para efeitos isolados, bem como para as interações combinadas entre cada variável está presente na Tabela 11.

Tabela 11: Efeitos das variáveis isoladas e suas interações.

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Temperatura	11,25
Razão Molar	12
Catalisador	8,5
Temperatura: Razão Molar	-0,75
Temperatura: Catalisador	1,75
Razão Molar: Catalisador	-5,5

A fim de avaliar quais os termos são realmente insignificantes, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) (Tabela 12).

Tabela 12: Análise de Variância

Termos	Soma dos quadra- dos	F-valor	p-valor
Modelo	3013,5	134,93	0,0010
A: Temperatura	1012,5	272,01	0,0005
B: Razão Molar	1152,0	309,49	0,0004
C: % catalisador	578,0	155,28	0,0011
AB	4,5	1,21	0,3519
AC	24,5	6,58	0,0828
BC	242,0	65,01	0,004
Falta de ajuste	0,5	0,094	0,7884
Erro puro	10,67		

A análise de variância revelou que os termos A (temperatura), B (razão molar), C (catalisador) e a combinação entre razão molar e catalisador são parâmetros significativos no processo. A análise de regressão múltipla foi empregada nos dados, e o modelo 2FI foi escolhido como o mais adequado.

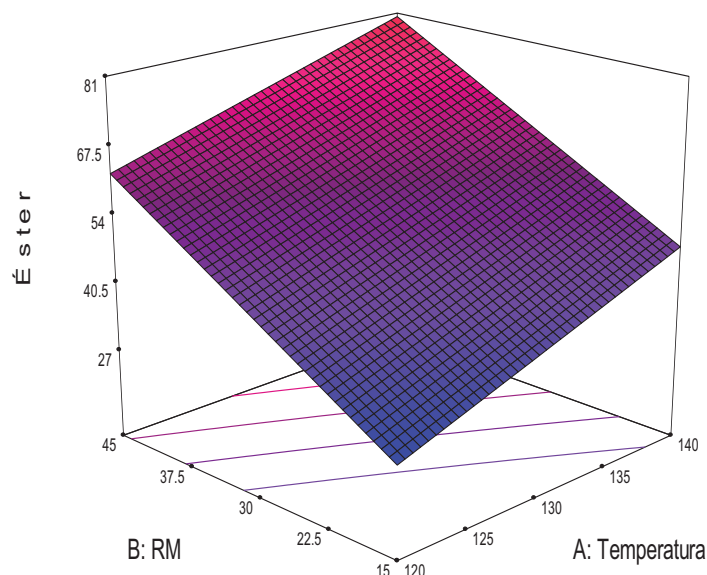
O valor de R^2 para a resposta (0,9963) foi maior do que 0,90, o que indica a boa qualidade dos modelos obtidos. O valor adj- R^2 obtido foi de 0,9889 para a

resposta. O coeficiente de variação obtidos neste trabalho foi de 3,28%. A Figura 26 mostra o gráfico de superfície de resposta para a temperatura, razão molar e percentual de catalisador de acordo com a resposta obtida (conversão catalítica).

A equação final do modelo, de média 58,82 e desvio padrão de 1,93, é:

$$\text{Convers\~ao} = -118 + 0,75 \times T + 2,55 \times RM - 1,3 \times Cat - 0,005 \times T \times RM + 0,07 \times T \times Cat - 0,1467 \times RM \times Cat \quad (\text{Eq. 5})$$

Figura 26: Superfície de resposta gráficos com 7,5% de catalisador.



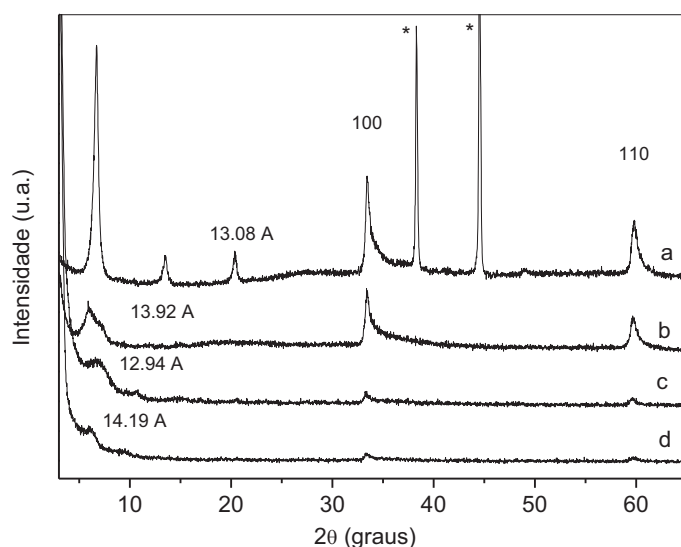
Os pontos ideais para cada modelo foram obtidos por seleção de alguns parâmetros de conveniência, conforme descrito anteriormente. Portanto, o ponto sugerido para a conversão catalisada foi: 127 °C, 45:1 de razão molar e 5,4% de catalisador, com uma conversão de 69% predito, cujo dado foi validado experimentalmente com a execução de 3 reações obtendo uma conversão de $68,3 \pm 2,1\%$.

De acordo com os dados obtidos com a aplicação de um planejamento fatorial total 2^3 para os catalisadores HAZN e HZN-MoO₄-8,8, foi possível verificar o aumento significativo em percentual de teor de éster proveniente da intercalação dos ânions molibdato. Como não há relatos na literatura do uso de HSDL como catalisadores em meio heterogêneo para a produção de ésteres metílicos, avaliou-

se a manutenção da estrutura deste composto lamelar quando submetido a ciclos consecutivos de reação.

O HAZN foi investigado por difração de raios X após uso e dois reusos como catalisador na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (Figura 27).

Figura 27: Difratomogramas de raios X do material HAZN (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c), segundo reuso (d). * = porta amostras de Al.



A distância basal calculada pelo pico de maior ordem possível para o HAZN ($n = 3$) é de 13,08 Å, para os compostos Figura 27 (b), (c) e (d) utilizou-se o primeiro pico para o cálculo da distância basal sendo seus valores respectivamente, 13,92 Å, 12,94 Å e 14,19 Å.

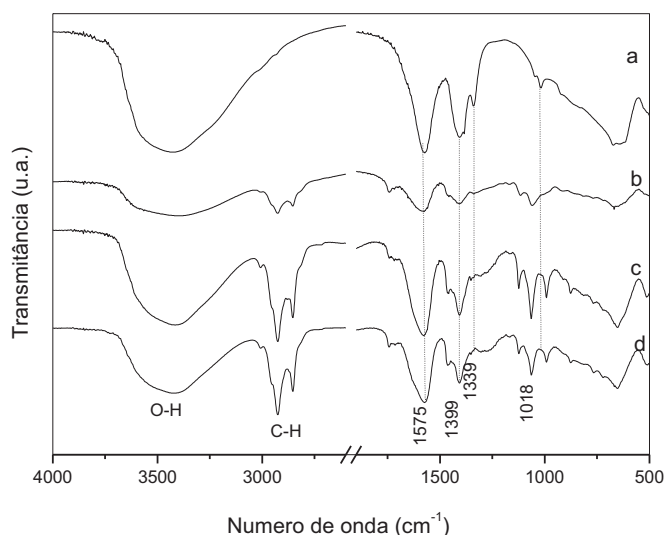
Isso evidencia que após a utilização em um ciclo reacional na transesterificação de óleo de soja com metanol, o material é recuperado porém sua cristalinidade diminui, tendendo à amorficidade. Uma evidência sobre a preservação parcial da lamela do material é a manutenção dos picos de difração não basais, indexados como 100 e 100, em todos os difratogramas de raios X.

Para esta análise foram utilizadas as condições operacionais otimizadas para o catalisador HAZN: razão molar metanol:óleo de 45:1, temperatura de reação de 127 °C, 3 h de tempo de reação e 5,4% de catalisador em relação a massa de óleo.

O HAZN foi investigado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier após o uso e os dois reusos como

catalisador na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (Figura 28).

Figura 28: Espectros de FTIR do composto HAZN (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c), segundo reuso (d).

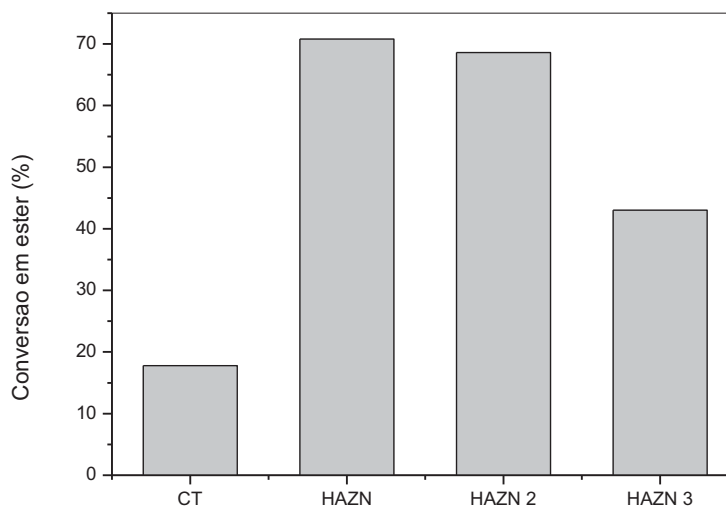


Observa-se que os espectros apresentam bandas em 3400 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} , 1399 cm^{-1} e em 1339 cm^{-1} sendo estas preservadas após 3 ciclos de transesterificação metílica para produção de ésteres metílicos, demonstrando que o material é majoritariamente preservado após três ciclos de reação.

As bandas presentes na região abaixo de 1000 cm^{-1} se tornaram alargadas, devido à redução de cristalinidade do material e outras bandas são observadas na região de $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a uma pequena contaminação de material orgânico, provavelmente produtos residuais como ésteres e ácidos graxos.

As bandas na região de $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ são provavelmente relativas à contaminação do material com éster, o qual não foi totalmente eliminado por lavagem. A Figura 29 representa os resultados da investigação de HAZN como catalisador na transesterificação do óleo de soja com metanol. O catalisador HZN-MoO₄-8,8 submetido à ativação térmica a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ proporcionou maior teor de éster quando comparado ao catalisador HAZN de acordo com o planejamento fatorial aplicado para ambos os sólidos.

Figura 29: Conversão em éster para um uso e 2 reusos do catalisador HAZN. CT: conversão térmica; HAZN 1, 2 e 3: primeiro, segundo e terceiro uso do HAZN.



Utilizaram-se as condições operacionais otimizadas do catalisador HAZN-MoO₄-8,8: 130 °C, 45:1 de razão molar e 6,4% de catalisador. A conversão predita para estas condições é de 80%. Foram realizados experimentos em 5 temperaturas diferentes (110, 120, 130, 140 e 150 °C) por 5 h para verificar o equilíbrio da reação. As curvas obtidas para as temperaturas de 120 e 130 °C estão presentes na Figura 30. Com as curvas de conversão é possível fazer um ajuste cinético para o processo. O ajuste do modelo está em andamento.

4.3 HAZN E HZN-W

4.3.1 Difração de Raios X

O difratograma de raios X do composto HAZN (Figura 31a), através do mesmo procedimento de seleção de picos que foi discutido anteriormente apresenta distância basal de 13,08 Å, sendo consistente com o composto (Ni₃Zn₂(OH)₈(OAc)₂·3H₂O).

Figura 30: Curva de conversão vs tempo realizada para 5 h de reação com uma temperatura de 110 °C (a), 120 °C (b), 130 °C (c), 140 °C (d) e 150 °C (e) utilizando as condições otimizadas do catalisador HZN-MoO₄-8,8 calcinado a 250 °C.

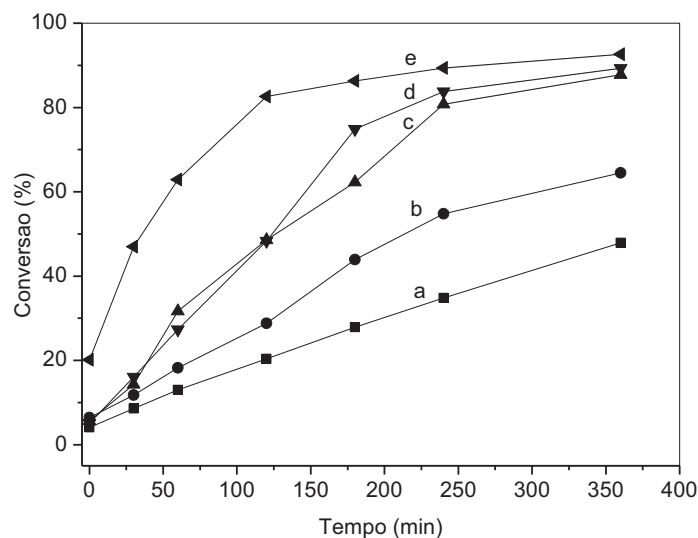
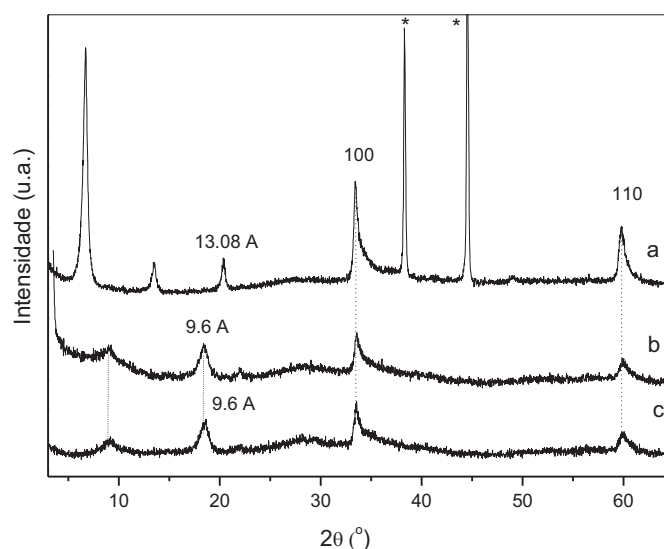


Figura 31: Difratogramas de raios X do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com tungstato de sódio em pH = 8,6 por 24 h (b) e 48 h (c). * = Al do porta-amostras.

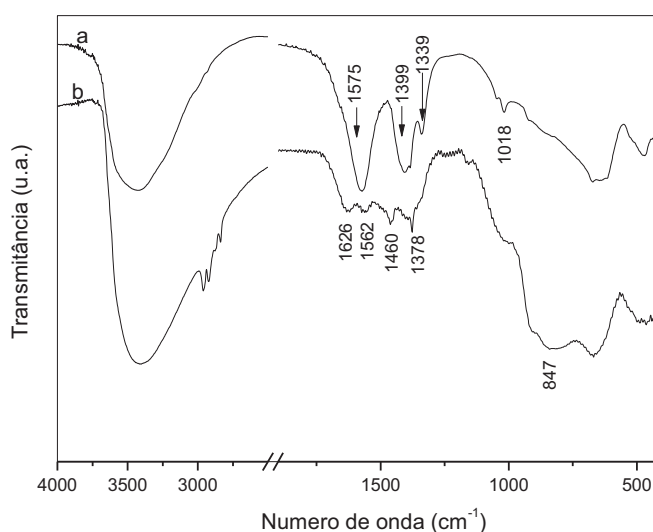


Após reação de troca iônica pelo íon tungstato realizada em um tempo de 24 h e 48 h, os materiais tiveram os seus espaçamentos basais reduzidos de 13,08 Å para 9,6 Å, respectivamente. Os materiais onde a reação de troca iônica foi realizada por 48 h se mostraram menos cristalinos e uma evidência da manutenção da estrutura do composto está relacionada com a permanência dos dois picos de difração não basais 100 e 110, atribuídos ao ordenamento atômico nas lamelas.

4.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais obtidos foram também caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de forma semelhante à difração de raios X, mostram evidências a respeito do sucesso da troca iônica entre íons acetato e os íons tungstato (Figura 32).

Figura 32: Espectros de FTIR do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons tungstato em pH=8,6 por 48 h (b).

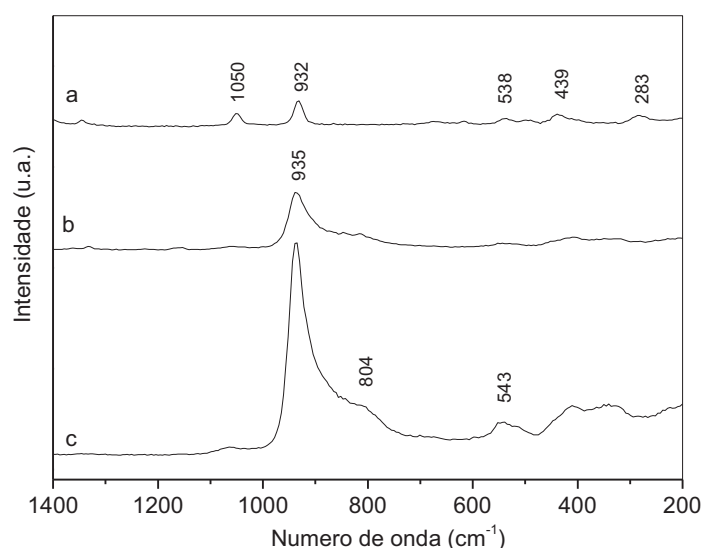


O espectro do HAZN (Figura 32a) apresenta uma banda alargada em 3400 cm^{-1} , associada a vibração de hidroxilas que fazem ligações de hidrogênio com a água. Em 1575 cm^{-1} e em 1399 cm^{-1} , as bandas intensas surgem devido a presença de estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos respectivamente. Em 1339 cm^{-1} , a banda se refere à deformação simétrica do grupamento $-\text{CH}_3$ e em 1018 cm^{-1} aparece a banda de rocking do grupamento metila (BISWICK et al., 2009). Após reação de troca iônica dos íons acetato pelos íons tungstato, as bandas intensas atribuídas aos íons acetato são quase que na totalidade substituídas por bandas em 1626 , 1562 , 1460 , 1378 e 847 cm^{-1} . Essa última banda é atribuída a vibração e estiramentos simétricos e antissimétricos de $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ (BALLESTEROS et al., 2008).

4.3.3 Espectroscopia Raman

A Figura 33 mostra o espectro Raman do material HAZN (a) e após reação de troca iônica com os íons tungstato em pH=8,6, em duas diferentes condições (24 h (b) e 48 h (c)), os quais mostram a alteração da posição das bandas.

Figura 33: Espectros Raman do composto HAZN (a) e após reação de troca iônica com íons tungstato pH=8,6 por 24 h (b) e 48 h (c).



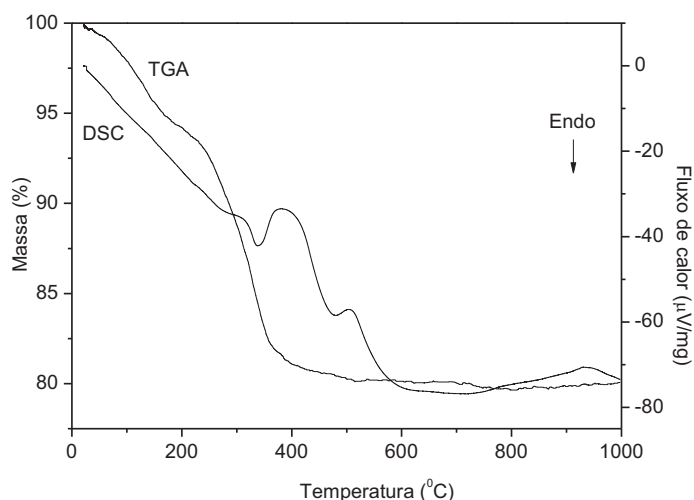
Nos compostos intercalados, bandas de baixa intensidade observadas em 1050 e 932 cm^{-1} , são substituídas por bandas intensas em 935 (ombros em 804 cm^{-1}), além de bandas de menor intensidade em 543, 455 e 397 cm^{-1} , independente do tempo de reação de troca iônica. Os sinais correspondentes ao tungstato aparecem nas regiões entre 200-1060 cm^{-1} . A banda em aproximadamente 980 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação W-O, enquanto que as bandas em aproximadamente 530, 405 e 250 cm^{-1} correspondem aos modos de deformação W-O-W (VAUDANGA et al., 1998; HUELA et al., 2006). A manutenção da banda em 932 cm^{-1} , evidencia que mesmo após 48h de troca iônica, a troca não foi completa.

4.3.4 Análise térmica (termogravimetria – TGA e calorimetria exploratória diferencial - DSC)

As curvas de TGA/DSC (Figura 34) foram obtidas apenas para o composto HZN-W-48h (composto que apresentou maior cristalinidade), e apresentaram duas

etapas importantes de perda de massa, que são características de compostos lamelares. A primeira etapa, em temperaturas entre 30 a 250 °C, é atribuída à remoção de moléculas de água entre as lamelas e moléculas de água adsorvida.

Figura 34: Curvas de TGA/DSC do composto HAZN-W.



A perda de massa nesta região foi de aproximadamente 5,8% com uma temperatura de 200 °C, e pode-se afirmar que esta etapa é comum para todos os materiais lamelares. A segunda etapa de perda de massa, na região de 250-500 °C, corresponde à desidroxilação das lamelas do HSDL e a decomposição dos ânions intercalados. Considerando como resíduos: ZnO, NiO e WO₃, a massa residual anidra teórica é de 89,57%, sendo que o valor experimental obtido foi de 84,83%, com esses resultados, atribui-se um erro de 5,3% atribuído provavelmente a parcial troca iônica dos íons acetato pelos íons tungstato. Com os valores obtidos, a fórmula teórica prevista para o composto intercalado seria Ni₃Zn₂(OH)₈(WO₄).2,37H₂O.

Na curva de DSC do composto HZN-W, foram observados três picos endotérmicos, o primeiro em torno de 300 °C, atribuído ao processo de remoção de moléculas de água adsorvidas/intercaladas. O segundo e terceiro picos (entre 300 e 900 °C) estão associados a processos de desidroxilação, eliminação dos íons intercalados, colapso da estrutura original do HSDL e formação de óxidos nanoestruturados.

Conforme apresentado na Figura 16a, a medida de TGA do composto HAZN apresenta três eventos de perda de massa com mínimos em 90, 270 e 326 °C. A perda de massa até 200 °C foi de 12,21%, o que corresponde a remoção de moléculas de água. A massa residual a 1000 °C foi de 58,26% (em base seca, 66,36%), próximo do valor de 68,96% esperado com base na fórmula teórica (em base seca) previsto na síntese: $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

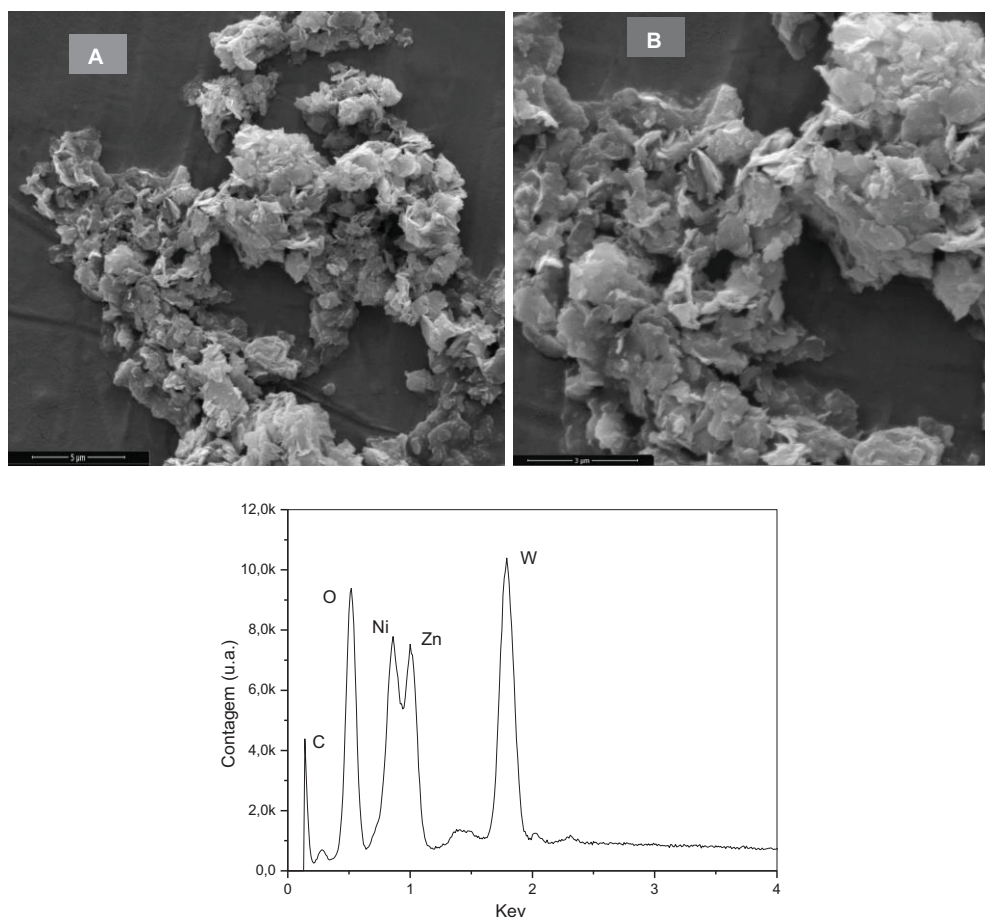
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura/ Espectroscopia de dispersão de energia

A Figura 35 mostra os resultados obtidos por MEV e EDS. Esta técnica de caracterização, assim como a análise térmica, foi aplicada apenas para o composto HZN-W-48h e como descrito anteriormente para o sistema contendo íons molibdato, os dados são meramente qualitativos.

Em todos os materiais, são observados cristais na forma de placas, o que é esperado para materiais com estruturas lamelares. As dimensões das partículas são da ordem de alguns micrômetros ao longo dos planos das lamelas e sub-micrométricas ao longo da direção de empilhamento das lamelas.

Para o HAZN e para o composto obtido após intercalação de íons tungstato em 48 h, a fórmula teórica do material é $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{WO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e a razão entre a porcentagem atômica teórica de Ni/Zn de 1,5, é relativamente distante daquelas encontradas para o HAZN e HZN-W, respectivamente, de 1,2 e 1,3.

Figura 35: Imagens de MEV (com ampliações de 10 kx e 20 kx A, B) e espectros de EDS (abaixo).



A fórmula experimental se aproxima de $\text{Ni}_{0,70}\text{Zn}_{0,60}(\text{OH})_2(\text{A}^{-n})_{2x/n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (onde $\text{A}^{-n} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ou WO_4^{2-}). Como no caso do sistema Zn/Ni-Molibdato, a redução na razão molar pode estar associada a parcial superposição dos picos de ambos os metais o que dificulta o processo de deconvolução, comprometendo parcialmente essa quantificação ou a pequenas alterações nas razões molares, especialmente quando o material foi submetido à troca iônica acetato/tungstato. Além dos metais, foi detectada a presença de carbono em todas as amostras, especialmente na amostra HAZN. Nas amostras após a reação de troca iônica, o ânion tungstato passou a ser detectado, embora o seu teor esteja abaixo do previsto, o que sugere a troca parcial dos íons acetato pelos íons tungstato apesar do íon acetato não ter sido detectado nem por FTIR e nem por espectroscopia Raman.

As razões molares Zn/W e Ni/W esperadas para as fórmulas ideais de 2 e 3,

foram calculadas como sendo de 3,03 e 4,03 para o material após reação de troca iônica com íons tungstato. Essa é mais uma evidência de que o teor de íons tungstato é sub-estequiométrico, estando provavelmente contaminado com íons acetato ou carbonato.

4.3.6 Testes de Atividade Catalítica

Foram realizados testes preliminares de atividade catalítica com o HZN-W após tratamento térmico a 250 °C e 400 °C (Figura 36). Primeiramente, avaliou-se a conversão térmica da reação, quando utilizada as seguintes condições operacionais: razão molar metanol:óleo de 35:1, 4 h de reação e temperatura de 120 °C. A conversão térmica obtida foi de 17,8%. Em seguida, testou-se os compostos sintetizados, utilizando as mesmas condições operacionais citadas com uma quantidade de catalisador de 5% em relação a massa de óleo, quando calcinado a 250 °C, obtendo conversões de óleo de soja em ésteres metílicos de 27,7%.

Realizaram-se testes preliminares de atividade catalítica com o HZN-W após tratamento térmico a 400 °C, com as mesmas condições operacionais citadas anteriormente, e a conversão obtida foi de 31%. O incremento na conversão comprova a eficiência do catalisador utilizado, porém o teor de éster possui uma conversão inferior aos outros catalisadores sintetizados. A Figura 37 apresenta o difratograma de raios X do HZN-W antes e após calcinação a 250 e 400 °C.

Figura 36: Esquema das etapas realizadas para síntese do catalisador calcinado a 250 °C e 400 °C utilizado nos testes de atividade catalítica para produção de alquil ésteres

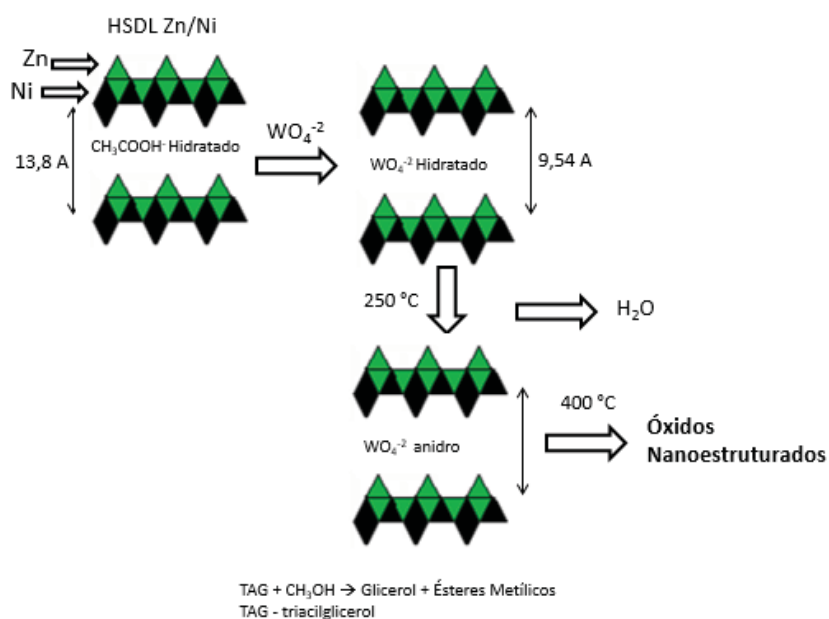
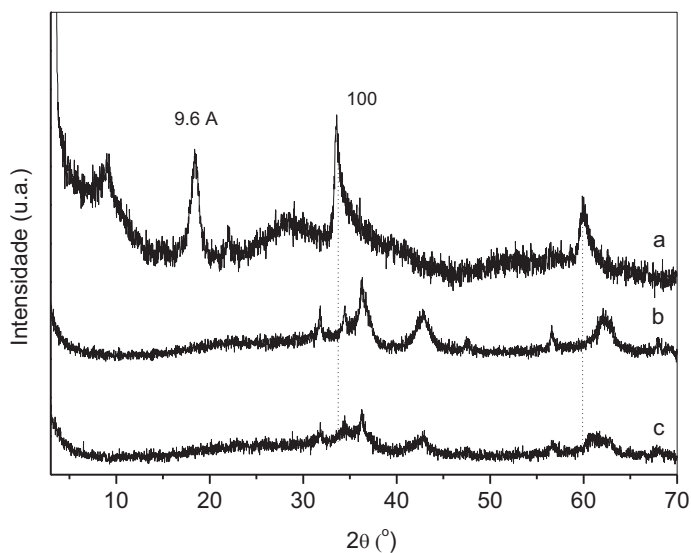


Figura 37: Difratomogramas de raios X do composto HZN-W (a) e após calcinação a 250 °C (b) e a 400 °C (c).



Observa-se que o material HZN-W possui uma distância basal de 9,6 Å (Figura 37a) e após calcinação a 250 °C e a 400 °C, houve a quebra da estrutura lamelar e formação dos óxidos nanoestruturados (vide curva de TGA na Figura 30).

Devido à baixa intensidade e alargamento dos picos de difração, os óxidos

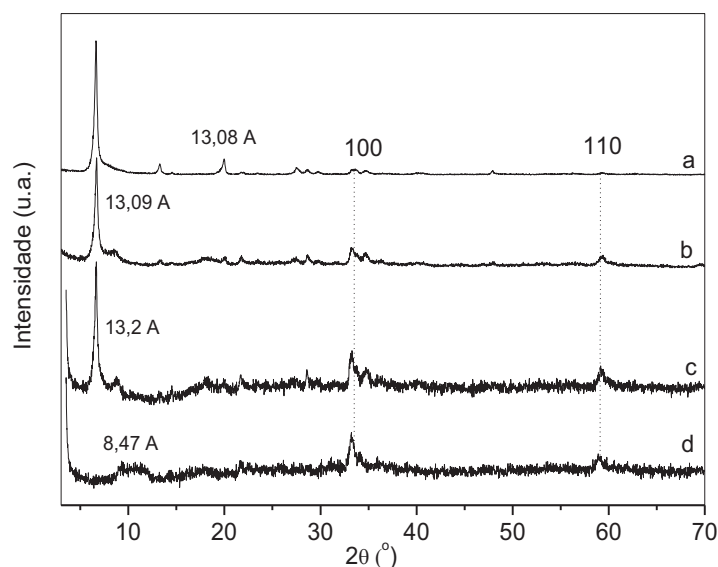
obtidos não puderam ser identificados porém consistem provavelmente em NiO, ZnO e MoO₃ ou ainda preservação parcial do íon molibdato, ligado a algum metal presente na mistura.

4.4 HAZCO E HZCO-MOO₄

4.4.1 Difração de Raios X

Na Figura 38 são mostrados os difratogramas de raios X comparativos do composto HAZCo e dos sólidos obtidos a partir da tentativa de intercalação dos íons molibdato no HAZCo em diferentes pH.

Figura 38: Difratogramas de raios X do composto HAZCo (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH =8 (b) pH=9 (c) e pH=12 (d).



No difratograma do sólido precursor (HAZCo-Figura 38a) observa-se picos de difração característicos para essa classe de materiais, onde apresenta um pico na região de $2\theta = 20,14^\circ$ correspondente a uma distância basal de 13,08 Å. Essa distância ao longo do eixo (hkl) de aproximadamente 13,1 Å está de acordo com o reportado por Morioka et al., (1999) para o composto $(\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$.

Após a tentativa da reação de troca iônica pelo íon molibdato observa-se que os picos de difração permanecem inalterados para os compostos preparados em

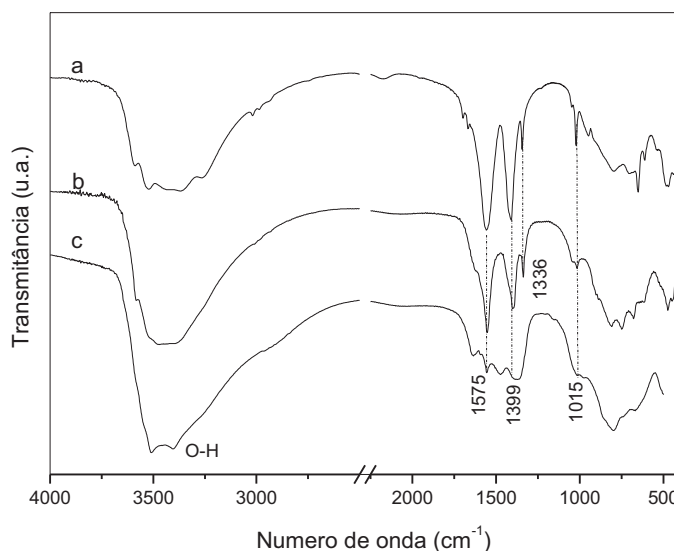
pH= 8 e 9 (Figura 38b e 38c) sugerindo que não houve a troca dos íons acetato pelo molibdato. A reação do composto HZCo-MoO₄ conduzido em pH= 12 (Figura 38d) apresentou um difratograma com picos alargados, indicando um baixo grau de cristalinidade se comparado aos compostos sintetizados anteriormente.

Também não foi possível observar nenhum pico basal (h00) característico de compostos lamelares, apesar da manutenção dos picos de difração não basais ((100) e (110)), o que atesta a preservação da estrutura das lamelas. É provável que a reação tenha ocorrido parcialmente, já que é observado a manutenção de alguns picos, porém ocorreu a esfoliação do material durante o processo de troca iônica.

4.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR do sólido HAZCo (Figura 39a) apresentam bandas típicas para esse tipo de material (Machingauta (2005)).

Figura 39: Espectros de FTIR do composto HAZCo (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH =9 (b) pH=12 (c).



É observada uma banda larga na região de 3400 cm⁻¹, associada à vibração de grupamentos hidroxila que fazem ligações de hidrogênio com a água presente, tanto na superfície basal como intercalada do composto. Também é observado bandas intensas em torno de 1575 cm⁻¹ e 1399 cm⁻¹, sendo essas associadas à

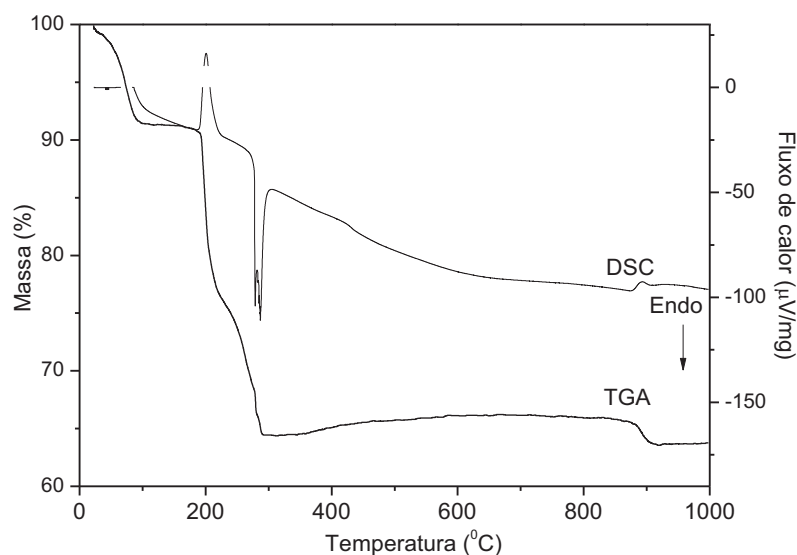
presença de estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-O dos grupos carboxilatos, respectivamente. Em 1336 cm^{-1} , refere-se a presença de grupamento C-H (deformação simétrica) dos grupos $-\text{CH}_3$ e em 1015 cm^{-1} aparece a banda característica da deformação angular no plano do grupamento metila.

Na Figura 39b e 39c é mostrado o FTIR dos sólidos obtidos após a reação de troca iônica dos íons acetato pelos íons molibdato. Observa-se que houve uma superposição das bandas relativas aos íons acetato e molibdato, confirmando o que já havia sido observado na análise de difração de raios X. Apesar das evidências de intercalação parcial de íons molibdato (Figura 38d), as caracterizações de análise térmica, espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura e atividade catalítica foram realizadas somente para o HAZCo.

4.4.3 Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e calorimetria exploratória diferencial - DSC).

As curvas de TGA/DSC do HAZCo (Figura 40) apresentaram quatro eventos de perda de massa sendo o esperado para esse tipo de material.

Figura 40: Curvas de TGA/DSC do composto HAZCo.



O primeiro evento acontece aproximadamente em $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ podendo ser atribuída à perda de moléculas de água entre as lamelas e/ou moléculas de água adsorvida na superfície do composto. Nesta etapa, a perda de massa foi de 8,7%. O segundo evento é mostrado na região próxima de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é referente a

decomposição da matéria orgânica (acetato presente entre as lamelas). A perda de massa foi de 17,55%, totalizando uma perda de massa de 26,25%.

Para o terceiro evento (região de 300 °C) mostrado na Figura 40 é característico da perda de massa correspondente à desidroxilação das camadas dos HSDL e a formação de óxidos dos metais em questão. O último evento observado em torno de 900 °C pode ser atribuído a mudança parcial no estado de oxidação do Co^{2+} para Co^{3+} (GULARIA et al., 1999).

Considerando ZnO e CoO como resíduos, a massa residual anidra teórica é de 69%, sendo que o valor experimental obtido foi de 69,61%, estando este resultado de acordo com o esperado. Com os valores obtidos, a fórmula teórica previsto na síntese é de $\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2,97\text{H}_2\text{O}$. É importante notar que os óxidos mistos estruturados formados a temperatura acima de 300 °C são mais estáveis do que os óxidos a base de níquel ou cobalto somente (TAIBI et al., 2006).

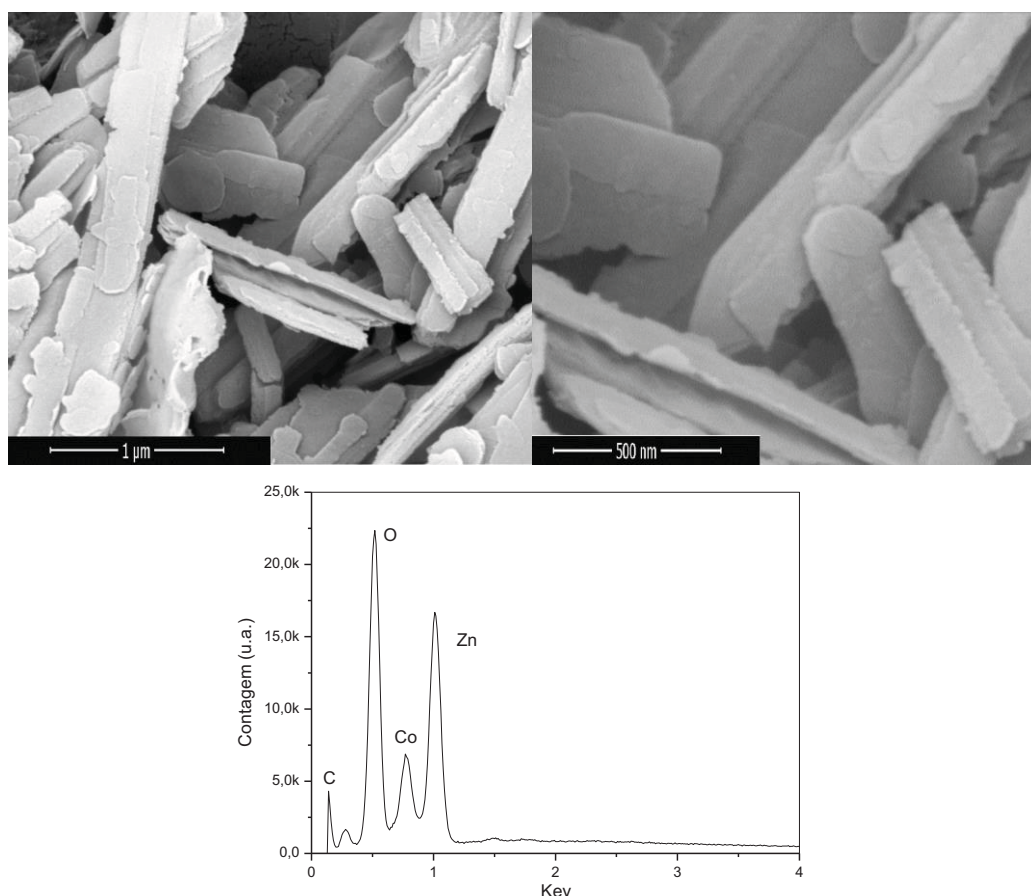
4.4.4 Espectroscopia de dispersão de energia

Nas imagens de MEV (Figura 41a) mostram que os HAZCo sintetizados são constituídos por agregados de cristais tabulares, características para esse tipo de material (Figura 41b) (DELORME et al., 2011).

Ao analisar o gráfico obtido por EDS, quantificando o percentual atômico do sólido HAZCo, observa-se que a razão molar calculada de Co/Zn é de 0,83, sendo relativamente distante daquela encontrada teoricamente para o HAZCo (1,5). A fórmula global do HSDL de Zn e Co reportada na literatura é $\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ enquanto que a fórmula global gerada pelo cálculo de EDS se aproxima de $\text{Co}_{2,69}\text{Zn}_{2,31}(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Essa redução da razão molar obtida pelo método EDS pode estar associada à parcial superposição dos picos de ambos os metais o que dificulta o processo de deconvolução, comprometendo parcialmente essa quantificação ou a pequenas alterações nas razões molares.

Figura 41: Imagens de MEV (com ampliações de 50 kx e 100 kx respectivamente) e espectros de EDS (abaixo) do HAZCo.



4.4.5 Testes de Atividade Catalítica

O procedimento adotado para o composto HAZCo na avaliação da atividade catalítica foi o mesmo que o utilizado no tratamento dos compostos HZN-MoO₄-8,8 e HAZN. São apresentados na Tabela 13 os resultados catalíticos obtidos pelo planejamento fatorial. Na Tabela 14 é mostrado o efeito das variáveis empregadas nas reações, de forma isoladas e para as interações combinadas entre cada variável.

A análise de variância (ANOVA) permite verificar se algumas das variáveis (isoladas ou combinadas) podem ser relevantes na reação de transesterificação, contribuindo no incremento da conversão em teor de ésteres metílicos (Tabela 15), onde a análise de variância entre as diversas variáveis, mostrou que a combinação entre temperatura e catalisador é o único parâmetro que influencia no processo.

Tabela 13: Resultados da Transesterificação obtidas com o planejamento fatorial total aplicado com o HAZCo como catalisador

EXP	Temperatura (°C)	Razão Molar	Cat. (%)	Conversão Catalítica (%)	Conversão Térmica (%)	Ganho de Con- versão (%)*
1	120	15	5	29,7	4,9	24,8
2	140	15	5	67,2	5,4	61,8
3	120	45	5	55,8	6,2	49,6
4	140	45	5	78,9	6,4	72,5
5	120	15	10	52	4,9	47,1
6	140	15	10	69,3	5,4	63,9
7	120	45	10	59,7	6,2	53,5
8	140	45	10	85,3	6,4	78,9
9	130	30	7,5	52,9	5,2	47,7
10	130	30	7,5	54,1	5,2	48,9
11	130	30	7,5	58,6	5,2	53,4

* Ganho de conversão = (Conversão catalítica) – (Conversão térmica + rampa de aquecimento)

Tabela 14: Efeitos das variáveis isoladas e suas interações.

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Temperatura	2,25
Razão Molar	4,75
Catalisador	4,25
Temperatura: Razão Molar	-5,75
Temperatura: Catalisador	-12,75
Razão Molar: Catalisador	1,25

O modelo 2FI foi o que ajustou-se melhor ao sistema e a equação final do modelo, de média 60,27 e desvio padrão de 6,49 é:

$$\begin{aligned} \text{Conversão} = & -628,5 + 5,2 \times T + 5,05 \times RM + 67,0 \times Cat - 0,03833 \times T \times RM - 0,51 \times T \times Cat \\ & + 0,0333 \times RM \times Cat \end{aligned}$$

(Eq. 6)

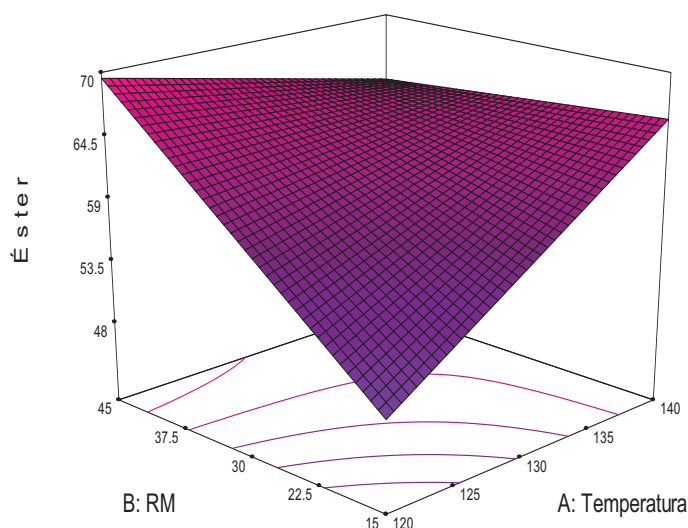
Tabela 15: Análise de Variância

Termos	Soma dos quadrados	F-valor	p-valor
Modelo	1943,0	7,68	0,0614
A: Temperatura	40,5	0,96	0,3993
B: Razão Molar	180,5	4,28	0,1304
C: % catalisador	144,5	3,43	0,1612
AB	264,5	6,27	0,0874
AC	1300,5	30,84	0,0115
BC	12,5	0,3	0,6240
Falta de ajuste	112,5	16,07	0,0570
Erro puro	14,0		

Para o ajuste do modelo, o valor encontrado de R^2 foi de 0,9389, sugerindo a boa qualidade do modelo empregado. Ainda na análise de variância, é possível obter informações com relação ao coeficiente de variação, que foi de 10,77%.

Os gráficos de superfície de resposta para a temperatura, razão molar e percentual de catalisador são mostrados na Figura 42.

Figura 42: Superfície de resposta gráficos com 7,5% de catalisador.



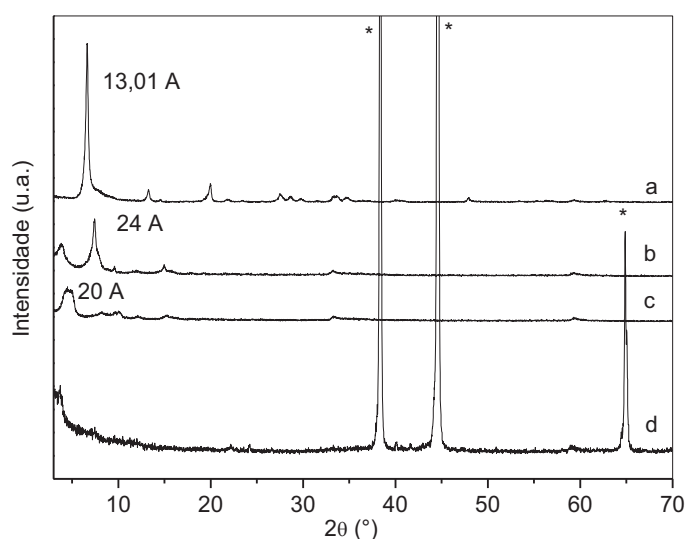
O gráfico gerado é em função da conversão catalítica e a otimização foi realizada de forma similar as anteriores. Para a resposta de 60% de conversão em ésteres metílicos, é sugerido a aplicação das seguintes condições operacionais: 120

°C, 45:1 (razão molar metanol:óleo) e 6% de catalisador.

Para verificar a manutenção da estrutura do catalisador HAZCo, foi realizada a análise comparativa de difração de raios X (Figura 43) após o 1° ciclo (uso), 2° e 3° ciclos (reusos) na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. Utilizou-se as condições operacionais otimizadas.

É evidenciado que após sucessivos usos na transesterificação de óleo de soja com metanol, o material é recuperado porém existem alterações estruturais importantes e sua cristalinidade diminui, tendendo a amorficidade, como visto no segundo reuso (3° ciclo) (Figura 43d), onde o material se tornou totalmente amorfo.

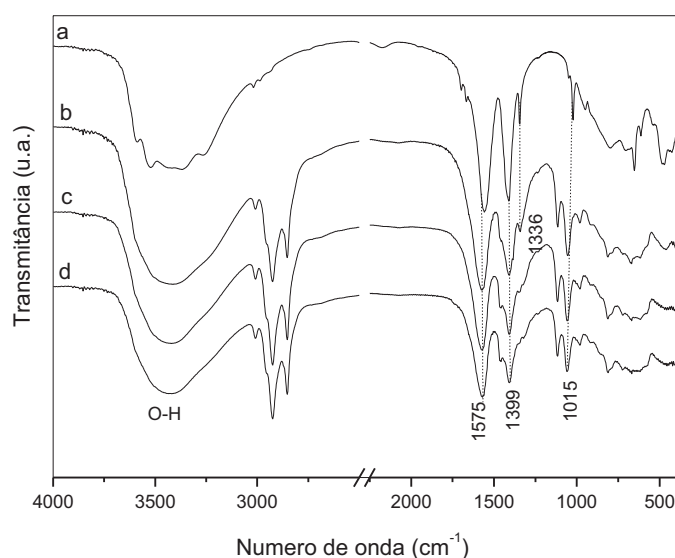
Figura 43: Difrátogramas de raios X do material HAZCo (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (1° ciclo) (b), primeiro reuso (2° ciclo) (c) e segundo reuso (3° ciclo).



A distância basal calculada pelo pico de maior ordem possível para o HAZCo ($n = 3$) é de 13,4 Å, para os compostos (b) e (c) utilizou-se o primeiro pico para o cálculo da distância basal sendo seus valores respectivamente, 24 Å e 20 Å, ambos com misturas de fases. O sólido HAZCo foi analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier após a sua utilização como catalisador na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol no 1° ciclo (uso) e nos dois ciclos seguintes (reusos) (Figura 44). Observa-se nos espectros dos sólidos HAZCo (Figura 44) a manutenção das bandas em 3400 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} ,

1399 cm^{-1} após 3 ciclos de transesterificação metílica para produção de ésteres metílicos. Também é observado o surgimento de bandas na região de 2800-2900 cm^{-1} após o 1° ciclo de reação. Essas bandas são características de vibrações de grupamentos ésteres que são provavelmente provenientes do produto formado na reação, o qual não foi totalmente eliminado no processo de lavagem.

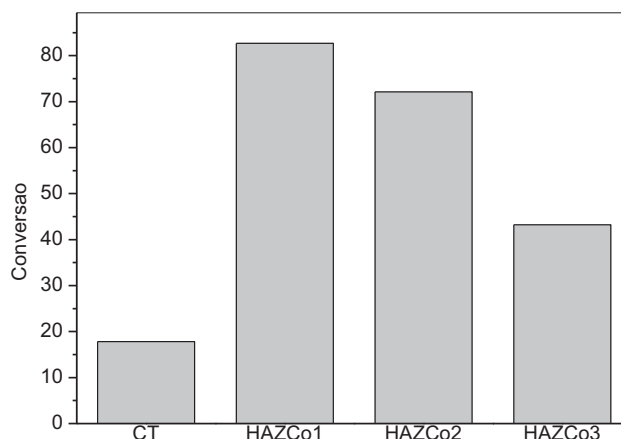
Figura 44: Espectros de FTIR do composto HAZCo (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (1° ciclo) (b), primeiro reuso (2° ciclo) (c), segundo reuso (3° ciclo) (d).



Embora existam alguns pequenos deslocamentos de algumas bandas, apesar da amorfização, os grupamentos funcionais estão presentes no material após o 1° ciclo mostrando que quimicamente o material é semelhante ao original porém estruturalmente, se apresenta na forma amorfa, como visto na difração de raios X.

Na Figura 45 são apresentados os resultados da investigação catalítica do sólido HAZCo utilizado como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. É observado que na conversão em teor de éster no primeiro uso (1° ciclo) foi de 82,7% e o primeiro reuso (2° ciclo) de 72,1%, caindo para 42,3% no segundo reuso (3° ciclo). Para esse decaimento da conversão, observado no segundo reuso (3° ciclo) é necessário mais estudos para avaliar sua desativação catalítica. O teor de éster obtido na ausência do catalisador foi de 17,8%.

Figura 45: Conversão em éster para um uso (1º ciclo) e 2 reusos (2º e 3º ciclo) do catalisador HAZCo. CT: conversão térmica; HAZCo 1, 2 e 3: primeiro, segundo e terceiro uso do HAZCo.



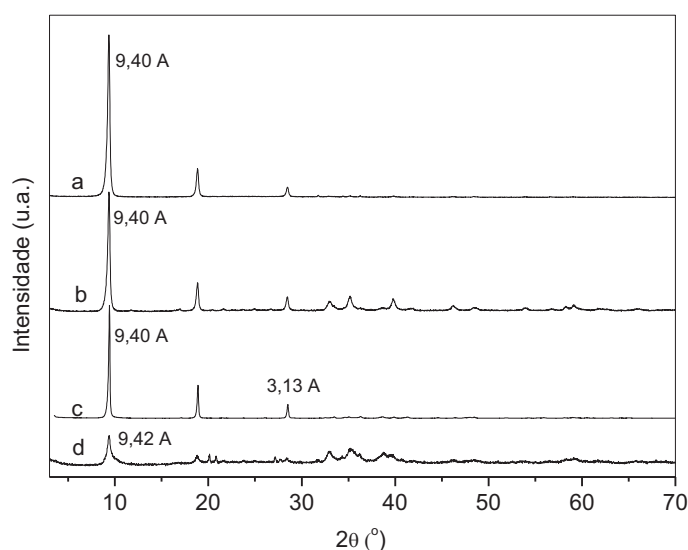
4.5 HAZCU E HZCU-MOO₄

4.5.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X do sólido precursor HAZCu, e dos sólidos sintetizados na tentativa de intercalação do MoO₄ em diferentes pH são apresentados na Figura 46.

O composto HAZCu (Figura 46a) apresenta uma série de picos basais onde o pico $2\theta = 28,5$, com espaçamento de $3,13\text{\AA}$, multiplicado por 3 (terceiro pico basal) apresenta um espaçamento basal de $9,40\text{\AA}$. Esse valor está de acordo com o reportado na literatura é de $9,44\text{\AA}$ (RAJAMATHI et al., 2005b), sendo consistente com o esperado para o composto $(\text{Ni}_3\text{Cu}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. Após reação de troca iônica do íon acetato pelo íon molibdato, observa-se que os picos de difração permaneceram inalterados para os compostos feitos com pH 8 e 9 (Figura 46b e 46c), demonstrando que o íon molibdato não foi intercalado, mantendo a estrutura do precursor (HAZCu). O composto sintetizado com pH 12 (Figura 46d), apresentou baixo grau de cristalinidade e formação de fases contaminantes, indicadas por picos de difração de baixa intensidade e alargados no difratograma de raios X.

Figura 46: Difratogramas de raios X do composto HAZCu (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH =8 (b) pH=9 (c) e pH=12 (d).



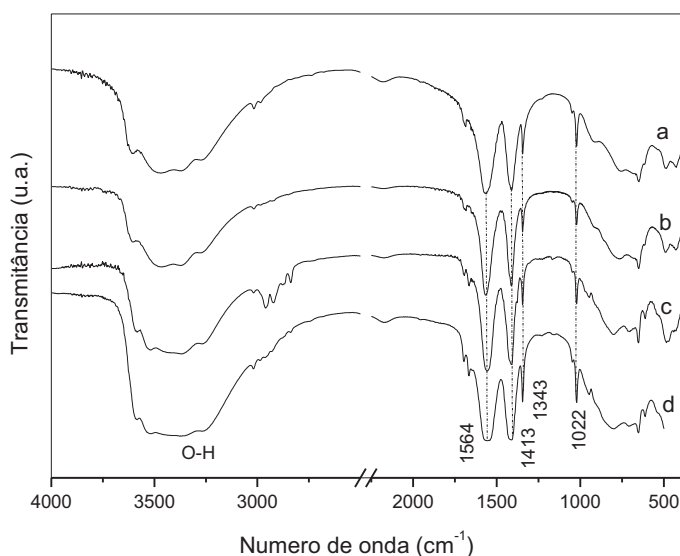
4.5.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

São mostrados na Figura 47 os espectros de FTIR dos sólidos de HAZCu. Observa-se em todos os espectros uma banda alargada em 3400 cm^{-1} , associada à vibração da ligação O-H das hidroxilas, podendo estar associada a presença de água interlamelar e/ou presente na superfície dos sólidos. É possível observar bandas intensas na região de 1575 cm^{-1} e em 1399 cm^{-1} , características de estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-O dos grupos carboxilatos respectivamente. Existe ainda uma banda em 1336 cm^{-1} , referente à deformação simétrica da ligação C-H do grupamento $-\text{CH}_3$ e em 1015 cm^{-1} aparece a banda de deformação angular fora do plano da mesma ligação C-H do grupamento metila, característico para o composto HAZCu como reportado por Machingauta (2005).

Após reação de troca iônica dos íons acetato pelos íons molibdato, as bandas permaneceram inalteradas confirmando o que já havia sido observado na análise dos difratogramas de raios X, que não houve a troca do ânion acetato pelo molibdato. Através destas duas técnicas evidenciou-se que os íons acetato não foram intercalados, não necessitando uma avaliação por espectroscopia Raman. Portanto, foram realizadas as caracterizações de análise térmica, espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura de modo a avaliar as

características físico-químicas do HAZCu para posterior avaliação da sua atividade catalítica.

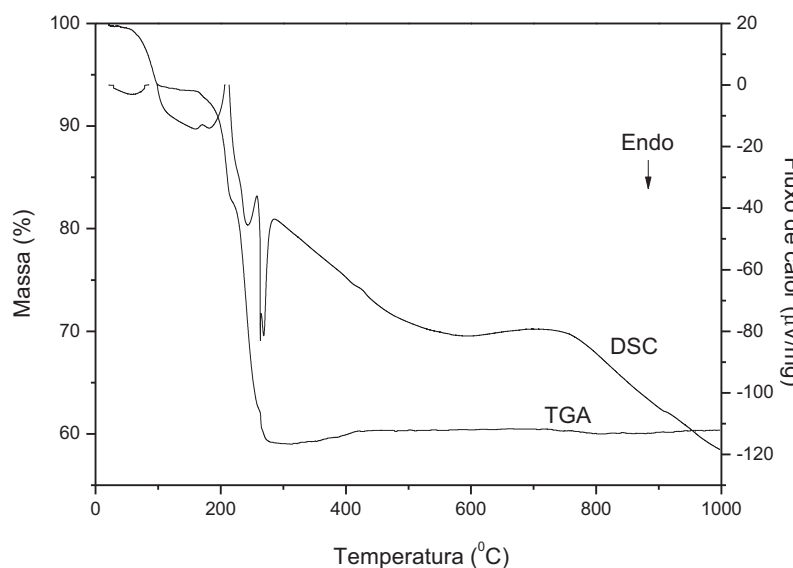
Figura 47: Espectros de FTIR do composto HAZCu (a) e após reação de troca iônica com molibdato de sódio em pH =8 (b), pH=9 (c) e pH=12 (d).



4.5.3 Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e calorimetria exploratória diferencial - DSC)

As curvas de TGA/DSC (Figura 48) do HAZCu apresentaram 2 principais eventos de perda de massa. O primeiro evento em temperatura mais baixa (90 °C), de 6,49% é atribuído à perda de moléculas de água entre as lamelas e/ou moléculas de água adsorvida. O segundo evento de perda de massa, é observado em temperaturas na região de 250-500 °C, corresponde à desidroxilação das lamelas do HSDL e à decomposição dos ânions intercalados com formação dos óxidos dos metais correspondentes.

Figura 48: Curvas de TGA/DSC do composto HAZCu.



A massa residual anidra teórica considerando CuO e ZnO como resíduos foi de 69,74%, e para o valor experimental, foi obtido 64,46% resultando em um erro de 7,6%. Esse erro pode estar relacionado a proporção estequiométrica de Zn e Cu utilizado, que será avaliada por EDS. Com os valores obtidos a fórmula teórica previsto na síntese é $\text{Cu}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2,21\text{H}_2\text{O}$.

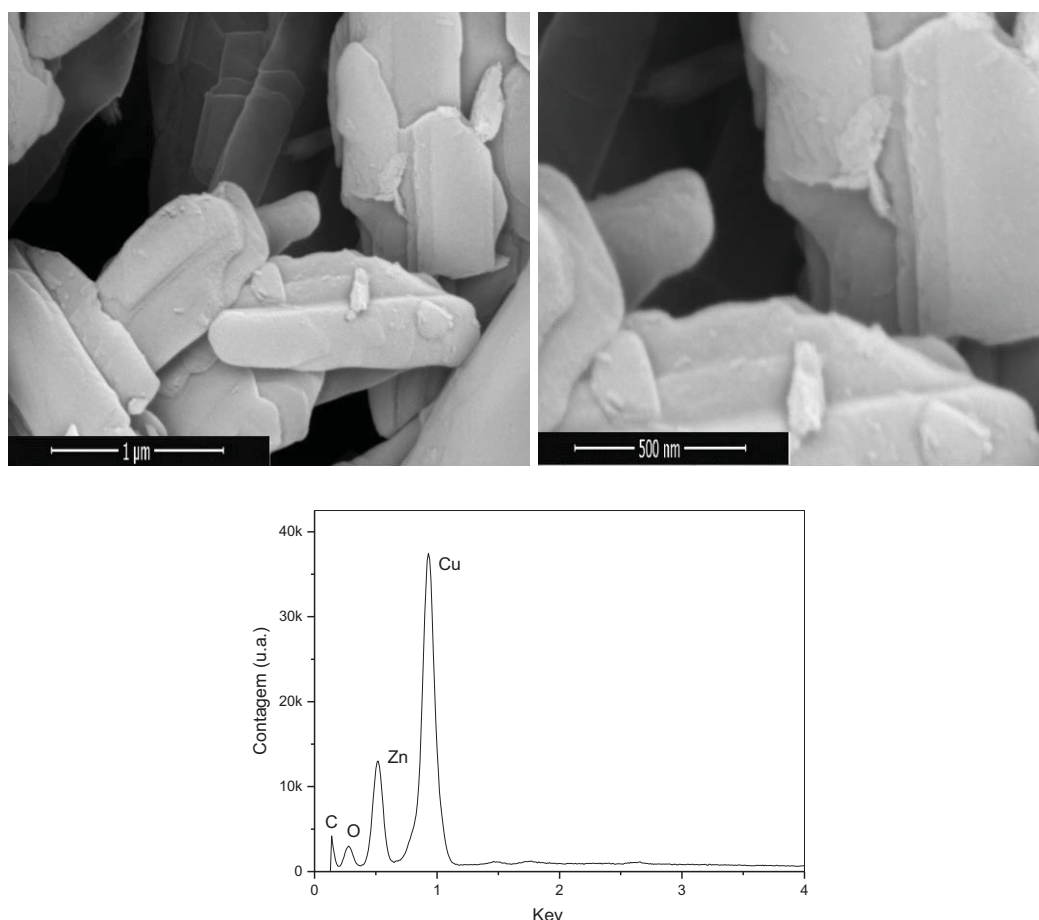
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia

É possível observar nas imagens de MEV (Figura 49a), que os sólidos HAZCu sintetizados são compostos de agregados de cristais submicrométricos em forma de placas com ângulos próximos de 120° (Figura 49b) (DELORME et al., 2011).

Na análise de EDS (Figura 49c), foram obtidas para o HAZCu, razões entre as percentagens atômica teórica de Cu/Zn de 4,7. Ao analisar a fórmula teórica do material ($\text{Cu}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a razão é de 1,5, relativamente distantes daquela encontrada na análise de EDS. Considerando-se que a fita adesiva possui cobre, é bastante provável que Cu da fita tenha sido detectado.

Para o composto HAZCu, não foi possível estabelecer uma relação entre as razões molares, pois a técnica de EDS não foi adequada para gerar dados quantitativos, pelo menos não nas condições utilizadas.

Figura 49: Imagens de MEV (com ampliações de 50 Kx e 100 Kx) e espectros de EDS (abaixo) do HAZCu.



4.5.5 Testes de Atividade Catalítica

Na investigação catalítica do sólido HAZCu na reação de transesterificação do óleo de soja, foi aplicado o mesmo procedimento para avaliação de atividade catalítica realizada para o HZN-MoO₄-8,8 e HAZN. As conversões catalíticas são apresentadas na Tabela 16 e a análise das variáveis isoladas e combinadas umas com as outras está presente na Tabela 17.

Como já relatado, fez-se o uso da análise de variância pelo método ANOVA para aferir os resultados que tenham relevância e esses são apresentados na Tabela 18.

O modelo mais apropriado para o sistema do catalisador de HAZCu foi o 2FI, com equação final do modelo, de média 65 e desvio padrão de 2,62:

$$\text{Convers\~ao} = -52 + 0,85 \times T - 1,23 \times RM + 14,7 \times Cat - 0,01333 \times T \times RM - 0,11 \times T \times Cat - 0,033 \times RM \times Cat$$

(Eq. 7)

Tabela 16: Resultados da convers\~ao da rea\~cao de transesterifica\~cao obtidas com o planejamento fatorial total aplicado com o HAZCu como catalisador

EXP	Temperatura (°C)	Raz\~ao Molar	Cat. (%)	Convers\~ao Catal\~itica (%)	Convers\~ao T\~ermica (%)	Ganho de Con- vers\~ao (%)*
1	120	15	5	62,8	4,9	57,9
2	140	15	5	69,2	5,4	63,8
3	120	45	5	65,9	6,2	49,6
4	140	45	5	86,6	6,4	60,8
5	120	15	10	64,3	4,9	64,4
6	140	15	10	66,5	5,4	46,6
7	120	45	10	68,3	6,2	79,1
8	140	45	10	72,6	6,4	53,3
9	130	30	7,5	55	5,2	47,7
10	130	30	7,5	55,2	5,2	48,9
11	130	30	7,5	53	5,2	53,4

* Ganho de convers\~ao = (Convers\~ao catal\~itica) – (Convers\~ao t\~ermica + rampa de aquecimento)

Tabela 17: Efeitos das vari\~aveis isoladas e suas intera\~c\~oes.

Vari\~avel / Intera\~c\~ao	Efeito (p.p)
Temperatura	4,25
Raz\~ao Molar	3,75
Catalisador	-1,5
Temperatura: Raz\~ao Molar	2,0
Temperatura: Catalisador	-2,75
Raz\~ao Molar: Catalisador	-1,25

Para o tratamento estat\~istico foi empregado a an\~alise de regress\~ao m\~ultipla nos dados, e o valor de R^2 para a resposta foi de 0,9484, indicando a boa qualidade do modelo obtido e o coeficiente de varia\~c\~ao obtidos foi de 4,04%. A partir da an\~alise de vari\~ancia, verificou-se que a temperatura e a raz\~ao molar isolados s\~ao os

parâmetros que influenciam o processo.

A Figura 50 mostra o gráfico de superfície de resposta para as variáveis analisadas nesse trabalho (Tabela 16) em relação ao dado obtido da conversão catalítica. Para a otimização com 68% de conversão, usou-se os mesmos critérios adotados anteriores nas análises estatísticas, obtendo como condições operacionais: 122 °C, 45:1 (razão molar metanol:óleo) e 5% de catalisador.

Tabela 18: Análise de Variância

Termos	Soma dos quadrados	F-valor	p-valor
Modelo	380,0	9,19	0,0481
A: Temperatura	144,5	20,98	0,0195
B: Razão Molar	112,5	16,33	0,0273
C: % catalisador	18	2,61	0,2044
AB	32	4,65	0,1201
AC	60,5	8,78	0,0594
BC	12,5	1,81	0,2707
Falta de ajuste	18	13,5	0,0667
Erro puro	2,67		

A estrutura do sólido HAZCu foi analisada por difração de raios X (Figura 51) após a utilização em 3 ciclos de reação (uso e dois reusos) como catalisador na reação de transesterificação metílica de óleo de soja.

Por meio da comparação dos difratogramas do sólido HAZCu antes (Figura 51a) e após a utilização nos ciclos de reação da transesterificação metílica de óleo de soja (Figura 51b-d), foi possível observar que por mais que o material fosse recuperado no fim das reações, a estrutura do material original não era mantida.

Para averiguar a composição do material usado como catalisador nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja, foi feita a análise de FTIR para o sólido HAZCu antes (Figura 52a) e depois das reações de transesterificação

(Figura 52b-d). Todos os espectros de FTIR apresentam bandas em 3400 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} , 1413 cm^{-1} e em 1343 cm^{-1} , demonstrando que a composição do material é preservada mesmo após três ciclos de reação.

Figura 50: Superfície de resposta gráficos com 7,5% de catalisador.

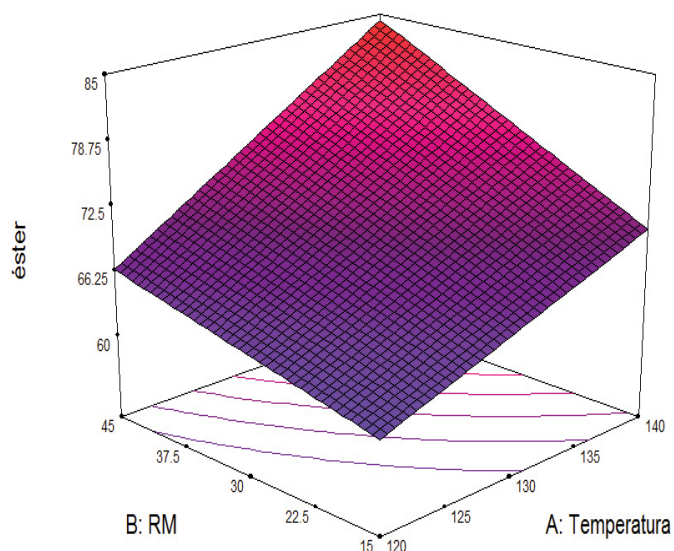
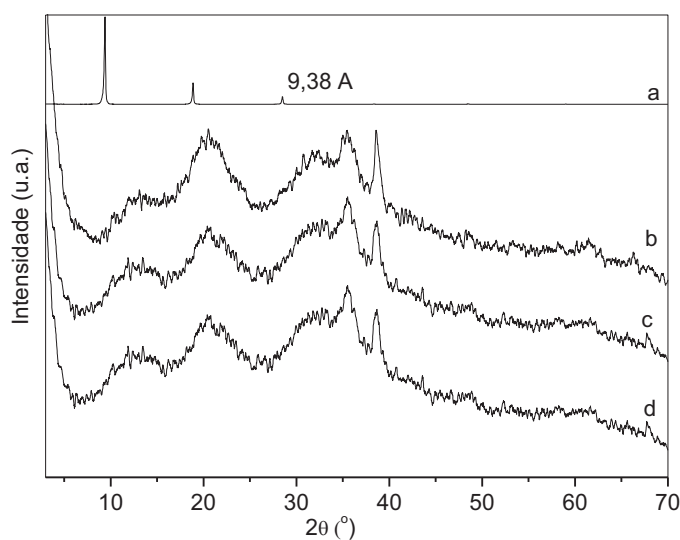


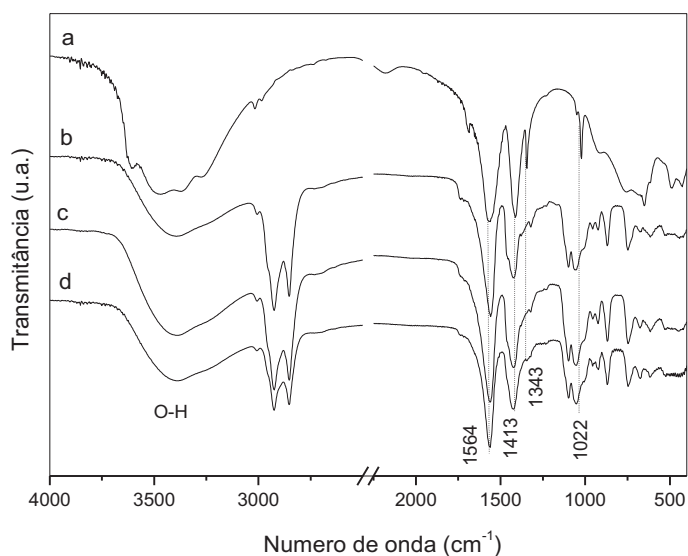
Figura 51: Difratogramas de raios X do material HAZCu (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c), segundo reuso (d).



Ao comparar o espectro do sólido antes (Figura 52a) com os espectros após (Figura 52b-d) a utilização do sólido HAZCu como catalisador, observa-se o

surgimento de bandas na região de 2800-2900 cm^{-1} .

Figura 52: Espectros de FTIR do composto HAZCu (a), após reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (b), primeiro reuso (c), segundo reuso (d).

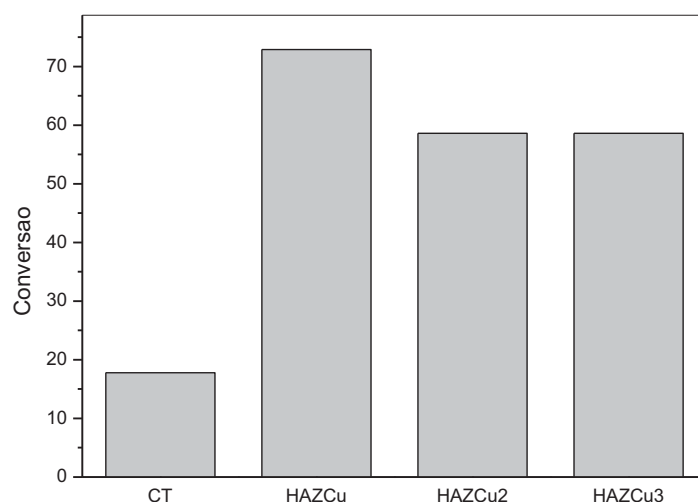


Essas bandas são provavelmente relativas ao éster obtido no final de reação de transesterificação, o qual não foi totalmente eliminado pelas lavagens. Embora existam alguns pequenos deslocamentos de algumas bandas, apesar da amorfização, os grupamentos funcionais estão presentes no material após o segundo reuso mostrando que quimicamente o material é semelhante ao original porém estruturalmente, se apresenta na forma amorfa, como mostrado por DRX.

O sólido HAZCu foi utilizado como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja usando o metanol e os resultados de conversão são apresentadas na Figura 53. Para o primeiro uso, a conversão obtida em teor de éster metílicos foi de 72,9%, esse percentual se reduziu a 58,6% no segundo e terceiro reuso.

Esse resultado indica que apesar da estrutura se alterar durante o a reação de transesterificação, o resultado é dependente da composição química do material visto que o teor de éster obtido na ausência do catalisador foi de 17,8%. Além disso, o catalisador é passível de reutilização uma vez que os resultados de reuso (HAZCu2 e HAZCu3) foram superiores a reação sem o uso do catalisador (CT).

Figura 53: Conversão em éster para um uso e 2 reusos do catalisador HAZCu. CT: conversão térmica; HAZCu 1, 2 e 3: primeiro, segundo e terceiro uso do HAZCu.



4.6 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS

A Tabela 19 apresenta um comparativo entre todos os catalisadores sintetizados e caracterizados, de acordo com as condições operacionais otimizadas ou os testes preliminares realizados.

De acordo com a Tabela 19 é possível observar que os catalisadores com matriz de HDL e os HZN-W250 e HZN-W400 não obtiveram atividades catalíticas expressivas.

A classe de matérias com matriz de hidroxissais duplos lamelares se mostraram promissoras para a aplicação em reações de transesterificação metílica para produção de ésteres metílicos. O HZN-Mo250 e o HZN-Mo400 obtiveram as melhores conversões em teor de ésteres metílicos analisando as condições operacionais otimizadas. O HAZCo e HAZCu não foram avaliados após tratamento térmico necessitando estudos futuros.

Tabela 19: Comparação de atividade dos catalisadores sintetizados

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)	%Cat*	RM**	Conversão (%)
HDL MgAl	120	8	4	5	35:1	5,5
HDL MgAl250	120	8	4	5	35:1	13,8
HDL MgAl-Mo	120	8	4	5	35:1	1,8
HDL MgAl-Mo 250	120	8	4	5	35:1	2,5
HAZN	127	9	3	5,4	45:1	69
HZN-Mo	120	8	4	5	30:1	28,3
HZN-Mo250	130	10	3	6,4	45:1	80
HZN-Mo400	120	8	4	10s	35:1	79,2
HZN-W250	120	8	4	5	35:1	27,7
HZN-W400	120	8	4	5	35:1	31
HAZCo	120	8	3	6	45:1	60
HAZCu	122	8	3	5	45:1	68

*% catalisador em relação a massa de óleo

** Razão molar metanol:óleo

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Compostos lamelares provaram ser uma classe de materiais com potencial aplicação na síntese de catalisadores em meio heterogêneo para a reação de transesterificação metílica de óleo de soja com o objetivo de aplicação na produção de ésteres metílicos. Os HDL já explorados na literatura foram os materiais sintetizados e testados para esta aplicação que obtiveram os resultados menos promissores.

Observou-se o sucesso no preparo do composto HDL Mg/Al-MoO₄ sintetizado por troca iônica e síntese direta, via análise de DRX, cujos valores de espaçamentos basais foram condizentes com a literatura. As demais técnicas confirmaram a presença dos íons molibdato (FTIR, espectroscopia RAMAN, TGA/DSC e MEV/EDS), porém contaminações com íons carbonato também foram evidenciadas. Os HDL de Mg/Al e Mg/Al-MoO₄ foram testados como catalisadores em meio heterogêneo para produção de ésteres metílicos e não apresentaram atividade catalítica expressiva (próxima da conversão térmica).

Para a classe de materiais lamelares não exploradas na literatura para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos em meio heterogêneo, os resultados foram expressivos.

Ânions molibdato foram intercalados em hidroxissais duplos lamelares Zn/Ni, substituindo os ânions acetato anteriormente intercalados. Antes e depois da troca de ânions de acetato para os ânions molibdato a pH = 8,8, as composições dos materiais foram próximas de Ni₃Zn₂(OH)₈(CH₃COO)₂.nH₂O e Ni₃Zn₂(OH)₈(MoO₄).nH₂O, respectivamente. Através das análises de difração de raios X verificou-se a diminuição do espaçamento basal inicial de 13,08 Å para cerca de 9,5 Å, o qual era esperado para a intercalação de ânions molibdato hidratados. Após calcinação a 250 °C, a distância basal do material reduziu a 7,35 Å, evidenciando que os ânions molibdato intercalados foram desidratados. Esse material apresentou uma boa conversão de triacilglicerol em ésteres metílicos de ácidos graxos. Um aspecto importante desta investigação foi que o catalisador foi facilmente removido do meio reacional e a sua estrutura preservada. O HAZN também obteve conversões altas de triacilglicerol em ésteres metílicos de ácidos graxos, porém inferior à do HZN-

MoO₄, porém também manteve a sua estrutura após 3 ciclos reacionais. Devido aos resultados observados, esta classe de compostos pode levar a novos catalisadores, não só para a produção de ésteres de ácidos graxos visando a produção de biodiesel mas também para outras reações de interesse industrial.

Ânions tungstato foram intercalados em hidroxissais duplos lamelares Zn/Ni, substituindo os ânions acetato anteriormente intercalados. Através das análises de difração de raios X verificou-se a diminuição do espaçamento basal inicial de 13,08 Å para cerca de 9,5 Å, que é esperado para a intercalação de ânions tungstato hidratados. Os compostos sintetizados foram testados quanto a atividade catalítica após tratamento térmico, em reações de transesterificação metílica de óleo de soja para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos e apresentaram um aumento no teor de éster quando comparado com a conversão térmica, porém não significativa.

Hidroxissais duplos lamelares sintetizados com Zn/Co e Zn/Cu não obtiveram sucesso na intercalação de ânions molibdato. Apesar disso, os compostos intercalados com íons acetato possuem boa atividade catalítica para produção de ésteres metílicos, sendo passíveis de reuso.

6 REFERÊNCIAS

- ARDAU, C.; FRAU, F.; DORE, E.; LATTANZI, P.;. Molybdate sorption by Zn–Al sulphate layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v 65-66, p 128–133, 2012.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v 178, p 1143-1162, 2007.
- ARIZAGA, G. G. C. **Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos**. Tese de doutorado, Dep. De Química, UFPR, 2008.
- BABU, N. S.; SREE, R.; PRASAD, P. S. S.; LINGAIAH, N.; Room-temperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst. **Energy Fuel**, v 22, p 1965-1971, 2008.
- BASAHIL, S. N.; AL-THABAITI, S. A.; NARASIMHARAO, K.; AHMED, N. S.; MOKHTAR, M.; Nanostructured Mg–Al hydrotalcite as catalyst for fine chemical synthesis. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v 14, p 1931–1946, 2014.
- BENICIO, B. N. *et al.* **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª Ed- Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2002.
- BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E.; PODOBINSKI, J.; Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to ZnO. **Solid State Science**, v 11, p 330–335, 2009.
- BOEY, P.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A.; Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**, v 168, p 15-22, 2011.

- BRITO, A.; BORGES, M. E.; GARIN, M.; HERNANDEZ, A.; Biodiesel production from waste oil using Mg/Al layered double hydroxide catalyst. **Energy Fuel**, v 23, p 2952-2958, 2009.
- CEOLIM, M. **Produção de catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos suportados em sílica para uso em reações de transesterificação**. Campo Mourão, UTFPR, 2013.
- CORDEIRO, C. S.; ARIZANGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F.; A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v 9, p 2140–2143, 2008.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.; Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v 34, p 477-486, 2011.
- CHEN, C.; SHAO, Y.; TAO, Y.; WEN, H.; Optimization of dynamic microwave-assisted extraction of *Armillaria* polysaccharides using RSM, and their biological activity. **LWT-Food Science Technology**, v 64, p 1263–1269, 2015.
- CHOUDARY, B. M.; BHARATHI, B.; VENKAT, C.; REDDY, M.; KANTAM, L.; Tungstate-exchanged Mg-Al-LDH catalyst: an eco-compatible route for the oxidation of sulfides in aqueous medium. **Journal of the Chemical Society Perkin Transaction**, v 1, p 2069-2074, 2002.
- CHOY, J. H.; KWON, Y. M.; HAN, K. S.; SONG, S. W.; CHANG, S. H. Intra- and inter-layer structures of layered hydroxy double salts, $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. **Materials Letters**, v 34, p 356-363, 1998.
- CHUAYPLOD, P.; TRAKARNPRUK, W.; Transesterification of rice bran oil with methanol catalyzed by Mg(Al)La hydrotalcite and Metal/MgAl oxides. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v 48, p 4177-4183, 2009.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v 33, p 159-171, 2010.
- CURSINO, A. C. T.; **Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar**. Dissertação de mestrado, DEP. DE QUÍMICA, UFPR, 2010.

- DAVANTES, A.; LEVEFRE, G. In Situ Real Time Infrared Spectroscopy of Sorption of (Poly)molybdate Ions into Layered Double Hydroxides. **The Journal Physical Chemistry A**, v 117, p 12922-12929, 2013.
- DIMIAN, A. C.; SROKOL, Z. W.; MITTELMEIJER-HAZELEGER, M. C.; ROTHENBERG, G.; Interrelation of Chemistry and Process Design in Biodiesel Manufacturing by Heterogeneous Catalysis. **Topics in Catalysis**, v 53, p 1197-1201, 2010.
- DOBREA, I. D.; CIOCAN, C. E.; DUMITRIU, E.; POPA, M. I.; PETIT, E.; HULEA, V.; Raman spectroscopy — Useful tool for studying the catalysts derived from Mo and V-oxyanion-intercalated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v 104, p 205-210, 2015.
- DELORME, F.; SERON, A.; GIOVANNELLI, F.; BENY, C.; PROST, V.; MARTINEAU. Synthesis and anion exchange properties of a Zn/Co double hydroxide salt. **Solid State Ionics**, v 187, p 93-97. 2011.
- DUAN, X., EVANS, G.D. (EDS.). **Layered Double Hydroxides**, Springer-Verlag. Heidelberg, Berlin, 2006.
- FAN, L., CAO, J., HU, C. What can electrospray mass spectrometry of paratungstates in an equilibrating mixture tell us. **Royal Society of chemistry**, v 5, p 83377-83182, 2015.
- FANGRUI, M.; MILFORD, H.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v 70, p 1-15, 1999.
- FENG, Y., HE, B., CAO, Y., LI, J., LIU, M., YAN, F., LIANG, X. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v 101, p 1518-1521, 2010.
- FROST, R. L., SCHOLZ, R., LOPEZ, A., THEISS, F. Vibrational spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite now defined as hydrotalcite-2H-Mg₆Al₂(OH)₁₆[CO₃].4H₂O. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v 118, p 187-191, 2014.
- GAO, L.; TENG, G.; LV, J.; XIAO, G.; Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/CaeMgeAl hydrotalcite base catalyst. **Energy Fuel**, v 24, p 646-651, 2010.

- GARDNER, E.; PINNAVAIA, T.J.; On the nature of selective olefin oxidation catalysts derived from molybdate- and tungstate-intercalated layered double hydroxides. **Applied Catalysis A: General**, v 167, p 65-74, 1998.
- GOMES, J. F. P.; PUNA, J. F. B.; GONÇALVES, L. M.; BORDADO, J. C. M.; Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy**, v 36, p 6770-6778, 2011.
- GULARIA, E., GULDURA, C., SRIVANNAVITB, S., OSUWANB, S. Co oxidation by silver cobalto composite oxide. **Applied Catalysis A: General**, v 182, p 147-163, 1999.
- GRIFFITH, W. P.; LESNIAK, P. J. B.; Raman studies on species in aqueous solutions. Part III. Vanadates, molybdates, and tungstates. **Journal Chemistry Society A**, v 3, p 1066-1071, 1969.
- HAN, N.; ZHAO, F.; LI, Y.; Ultrathin nickel-iron layered double hydroxide nanosheets intercalated with molybdate anions for electrocatalytic water oxidation. **Journal Materials Chemistry A**, v 3, p 16348-16353, 2015.
- HE, J.; WEI, M.; LI, B.; KANG, Y.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of Layered Double Hydroxides. **Structure and Bonding**, v 2, p 90-115, 2005.
- HOYO, C. D. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, v 36, p 103-121, 2007.
- HULEA, V.; MACIUCA, A.; FAJULA, F.; DUMITRIU, E.; Catalytic oxidation of thiophenes and thioethers with hydrogen peroxide in the presence of W-containing layered double hydroxides. **Applied Catalysis A**, v 331, p 200-207, 2006.
- JAERGER, S. **Compósitos de Polietileno de baixa densidade contendo Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares organofílicos e organofóbicos**. Dissertação, Dep. de Engenharia e Ciência dos Materiais, PIPE, UFPR, 2013.
- JAERGER, S.; ZIMMERMANN, A.; ZAWADZKI, S. F.; WYPYCH F. Zinc Layered Hydroxide Salts: Intercalation and Incorporation into Low-Density Polyethylene. **Polímeros**, v 24, p 673-682, 2014.

- KAASSIS, A. Y.; XU, S. M.; GUAN, S.; EVANS, D. G.; WEI, M.; WILLIAMS, G. R.
Hydroxy double salts loaded with bioactive ions: Synthesis, intercalation mechanisms, and functional performance. **Journal of Solid State Chemistry**, v 238, p 129-138, 2016.
- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K.; Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresour Technology**, v 99, p 3439-3443, 2008.
- KANDARE, E.; HOSSENLOPP, J. M.; Thermal Degradation of Acetate-Intercalated Hydroxy Double and Layered Hydroxy Salts. **Inorganic Chemistry**, v 45, p 3766-3773, 2006.
- KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J.; Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil With refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, v 334, p 357–365, 2008.
- KRAUSE, W.; BERNHARDT, H. J.; BRAITHWAITE, R. S. W.; KOLITSCH, U. PRITCHARD, R.; Kapellasite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new mineral from Lavrion, Greece, and its crystal structure. **Mineralogical Magazine**, v 70, p 329-340, 2006.
- LAGALY, G. Pesticide-Clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, v 18, p 205-209, 2001.
- LAAR, F.; M.; P.; R.; VOS D.; E.; PIERARD, F.; MESMAEKER, K.; FIERMANS, F.; JACONS, P.; A. Generation of singlet molecular oxygen from H_2O_2 with molybdate-exchanged layered double hydroxides: effects of catalyst composition and reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v 197, p 139-150, 2001.
- LATE, D. J.; ROUT, C. S.; CHAKRAVARTY, D.; RATHA, S.; Emerging Energy Applications of Two-Dimensional Layered Materials. **Canadian Chemical Transaction**, v 2-3, p 118-157, 2015.

- LASSNER, E., SCHUBERT. **Tungsten: properties, chemistry, technology of the element alloys and chemical compounds**. Vienna University of technology, Austria, 1998.
- LERF, A., Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v 65, p 553-563, 2004.
- LI, Y.; QIU, F.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P.; Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Biomass and Bioenergy**, v 35, p 2787-2795, 2011.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, JR. J. G.; MO, X.; Transesterification of poultry fat with methanol using Mg/Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A**, v 331, p 138-148, 2007.
- LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. **Acta Crystallographica**, v 29, p 1696-1703, 1973.
- MACIUCA, A. L.; DUMITRIU, E.; FAJULA, F.; HULEA, V.; Catalytic oxidation processes for removing dimethylsulfoxide from wastewater. **Chemosphere**, v 68, p 227-233, 2007.
- MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIMA, J. C.; SUAREZ, P. A. Z.; New heterogeneous metal oxides based catalyst for vegetable oil transesterification. **Journal Brazilian Chemical Society**, v 17, p 1291-1296, 2006.
- MACHINGAUTA, C. Synthesis, Characterization and Application of Two-Dimensional Layered Metal Hydroxides for Environmental Remediation Purposes. **Marquette University**, Dissertations, 2009.
- MAJONI, S.; SU, S.; HOSSENLOPP, J. M. The effect of boron-containing layered hydroxy salt (LHS) on the thermal stability and degradation kinetics of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v 95, p 1593-1604, 2010.
- MALCHEREK, T.; SCHLUTER, J.; $\text{Cu}_3\text{MgCl}_2(\text{OH})_6$ and the bond-valence parameters of the OH-Cl bond Locality: Haydee mine. **Acta Crystallography**, v 63, p 157-160, 2007.

- MARANGONI, R. **Materiais Multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares e Dispersos em Polímeros**. Tese de doutorado, Dep. de Química, UFPR, 2009.
- MARTIN, M. J. S.; CRUZ, M. S., ANDRADES, M. S.; CAMAZANO, M. S. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. **Applied Clay Science**, v 31, p 216-228, 2006.
- MITCHELL, P. C. H.; WASS, S. A.; Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v 225, p 153–165, 2002.
- MOHAPATRA, L.; PARIDA, K.; SATPATHY, M.; Molybdate/Tungstate Intercalated Oxo-Bridged Zn/Y LDH for Solar Light Induced Photodegradation of Organic Pollutants. **The Journal of Physical Chemistry C**, v 116, p 13063–13070, 2012.
- MORIOKA, H.; TAGAYA, H.; KARASU, M.; KADOKAWA, J.; CHIBA, K.; Effects of Zinc on the New Preparation Method of Hydroxy Double Salts. **Inorganic Chemistry**, v 38, p 4211–4216, 1999.
- NAKAGAKI, S., BAIL, A., SANDOS, V. C., SOUZA, V. H. R., VRUBEL, H., NUNES, F. S., RAMOS, L. P. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, v 351, p 267–274, 2008.
- NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K.; Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. **Green Chemistry**, v 15, p 2026–2042, 2013.
- NITYASHREE, N; RAJAMATHI, M. Interstratified composite of the anionic clays, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, by delamination-costacking. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v 74, p 1164-1168, 2013.

- OKADA, T.; MORITA, T.; OGAWA, M. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v 29, p 45-53, 2005.
- OLIVEIRA, H. B., **Síntese, caracterização de hidroxissais de zn e hidroxissais duplos lamelares de zn/ni e aplicação na remoção de íons cromato de águas**. Dissertação, Dep. de Engenharia e Ciência dos Materiais, PIPE, UFPR, 2016.
- OMWOMA, S.; CHEN, W.; TSUNASHIMA, R.; SONG, Y. F.; Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: from synthetic approaches to functional material applications. **Coordination Chemistry Review**, v 258–259, p 58–71, 2014.
- PALERMO, V., ROMANELLI, G. P., VAZQUEZ, P. G. Mo-based Keggin heteropolyacids as catalysts in the green and selective oxidation of diphenyl sulfide. **Journal of molecular catalysis A: chemical**, v 173, p 142-150, 2013.
- PALMER, S. J.; FROST, R. L.; AYOKO, G.; NGUYEN, T.; Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO_3^{2-} and $(\text{MoO}_4)^{2-}$ anions in the interlayer. **Journal Raman Spectroscopy**, v 39, p 395–401, 2008.
- PALMER, S. J.; SOISONARD, A.; FROST, R. L.; Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio. **Journal Colloid Interface Science**, v 329, p 404–409, 2009..
- PERCHIAZZI, N.; Crystal structure determination and Rietveld refinement of rosasite and mcguinnessite. **Supplements**, v 23, p 505-510, 2006.
- PERCHIAZZI, N.; MERLINO, S.; The malachite-rosasite group: crystal structures of glaukosphaerite and pokrovskite. **European Journal Mineralogy**, v 18, p 787-792, 2006.
- RAFIEE, E.; EAVANI, S.; pH-responsive controlled release of epirubicin from Fe/Si-PW hybrid nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v 39, p 340-343, 2014.

- RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V; SESHADRI, R.; Polymorphism in nickel hydroxide: role of interstratification. **Journal Materials Chemistry**, v 10, p 503-506, 2000.
- RAJAMATHI, J. T.; RAVISHANKAR, N.; RAJAMATHI, M. Delamination–restacking behaviour of surfactant intercalated layered hydroxy double salts, $M_3Zn_2(OH)_8(surf)_2 \cdot 2H_2O$ [$M = Ni, Co$ and surf = dodecyl sulphate (DS), dodecyl benzene sulphonate (DBS)]. **Solid State Sciences**, v 7, p 195-199, 2005a.
- RAJAMATHI, J. T.; BRITTO, S.; RAJAMATHI, M. Synthesis and anion exchange reactions of a layered Copper-Zinc. **Journal of Chemical Sciences**, v 117, p 629–633, 2005b.
- RAJAMATHI, J. T.; RAVIRAJ, N. H.; AHMEBD, M. F.; RAJAMATHI, M.; Hexacyanoferrate-intercalated nickel zinc hydroxy double salts. **Solid State Science**, v 11, p 2080–2085, 2009.
- RAMANAUSKE, K.; ZILINSKAS, A.; TARASKEVICIUS, R.; KHINSKY, A.; KAREIVA, A; Preparation of Mg/Al layered double hydroxide (LDH) with structurally embedded molybdate ions and application as a catalyst for the synthesis of 2-adamantylidene(phenyl)amine Schiff base. **Polyhedron**, v 68, p 340-345, 2014.
- REINOSO, D. M., DAMINIANI, D. E., TONETTO, G. M.; Synthesis of biodiesel from soybean oil using zinc layered hydroxide salts as heterogeneous catalyst. **Catalysis Science Technology**, v 4, p 1803-1812, 2014.
- REVEROA, I.; VELASCOB, I.; SANZB, O.; MONTESB, M.; ARZAMENDIA, G.; GANDIAA, G. A.; Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v 216, p 211–219, 2013.
- RIVES, V.; ULIBARRI, M. A.; Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v 181, p 61-120, 1999.

- RIVES, V.; ARCO, M.; MARTIN, C.; Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, v 88/89, p 239-269, 2014.
- ROJAS, R. M.; KOVACHEVA, D.; PETROV, K. Synthesis and cation distribution of the spinel cobaltites $Cu_xMyCo_3-(x+y)O_4$ ($M = Ni, Zn$) obtained by pyrolysis of layered hydroxide nitrate solid solutions. **Chemistry of Materials**, v 11, p 3263-3267, 1999.
- ROJAS, R.; BARRIGA, C.; ULIBARRI, M. A.; RIVES, V. Intercalation of vanadate in Ni, Zn Layered hydroxyacetates. **Journal of Solid State Chemistry**, v 177, p 3392-3401, 2004.
- SABURI, T.; MURATA, H.; SUZUKI, T.; FUJII, Y.; KIUCHI, K.; Oxygen Plasma Interactions with Molybdenum: Formation of Volatile Molybdenum Oxides. **Journal Plasma and Fusion Research**, v 781, p 1-3, 2002.
- SAKA, S, KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v 80, p 225-231, 2001.
- SANTOS, O.; O.; MARUYAMA, S.; CLAUS, T.; SOUZA, N. E.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. A novel response surface methodology optimization of base-catalyzed soybean oil methanolysis. **Fuel**, v 113, p 580–585, 2013.
- SANTOS, V. C.; BAIL, A.; OKADA, H. D.; RAMOS, L. P.; CIUFFI, K. J.; LIMA, O. J.; NAKAGAKI, S. Methanolysis of Soybean Oil Using Tungsten-Containing Heterogeneous Catalysts. **Energy e Fuels**, v 25, p 2794-2802, 2011.
- SELS, B. F.; SELS, D. E.; DE VOS, P. A.; Selective epoxidations involving anionic peroxotungsten compounds generated in situ on layered double hydroxides with various polarities. **Tetrahedron Letters**, v 37, p 8557-8560, 1996.
- SELS, B. F.; VOS D. E.; JACOBS, P. A.; Use of WO_4^{2-} on layered double hydroxides for mild oxidative bromination and bromide-assisted epoxidation with H_2O_2 . **Chemistry Society**, v 123, p 8350-8359, 2001.
- SERIO, M. D.; TESSER, R.; CASALE, L.; DANGELO, A.; TRIFUOGGI, M.; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysis in Biodiesel Production: The Influence of Leaching. **Topics in Catalysis**, v 53, p 811-819, 2010.

- SERIO, M.; MALLARDO, S.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E.; Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. **Catalysis Today**, v 195, p 54-58, 2012.
- SIMONETTI, E. N. A.; CORTEZ, G. G. **Produção de ésteres metílicos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada por óxidos mistos K/Ca-Al e Na/Ca-Al**. IN: XVI Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão- SP.
- SOUZA, L. **Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos do tipo óxido de magnésio obtido pelo método de moagem mecânica de alta energia para a produção de biodiesel etílico**. Florianópolis, UFCS, 2010.
- SHUMAKER, J. L.; CROFCHICK, C.; TACKETT, S. A.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; JI, Y.; CROCKER, M.; TOOPS, T. J.; Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v 82, p 120-130, 2008.
- SREE, R., BABU, N. S., PRASAD, P. S. S., LINGAIAH, N. Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts. **Fuel Processing Technology**, v 90, p 152–157, 2009.
- THOMAS, N.; Mechanochemical synthesis of layered hydroxy salts. **Materials Research Bulletin**, v 47, p 3568–3572, 2012.
- TITTABUT, T.; TRAKARNPRUK, W.; Metal-loaded Mg/Al oxides for transesterification of glyceryl tributyrate and palm oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v 47, p 2176-2181, 2008.
- TWU, J., DUTTA, P.K.,. Raman Spectroscopic Studies of Intercalated Molybdate Ions in Layered Metal Hydroxides. **Chemistry Materials**, v 4, p 398-401, 1992.
- VAUDANGA, R. S.; CANAVESE, S. A.; COMELLI, R. A.; FIGOLI, N. S.; Platinum supported $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$: Effect of calcination temperature and tungsten loading. **Applied Catalysis A**, v 168, p 93-111, 1998.

- VELJKOVIC, V. B., STAMENKOVIC, O. S., TODOROVIC, Z. B., LAZIC, M. L., SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. **Fuel**, v 88, p 1554-1562, 2009.
- WANG, Y.; FANG, Z.; ZHANG, F.; XUE, B.; One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg–Al hydrotalcite nanoparticles. **Bioresource Technology**, v 193, p 84–89, 2015.
- WAHLEN, J.; VOS, D. E.; SELS, B. F.; NARDELLO, V.; AUBRY, J.; ALSTERS, P. L.; JACOBS, P. A.; Molybdate-exchanged layered double hydroxides for the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide into singlet oxygen: Evaluation and improvements of $^1\text{O}_2$ generation by combined chemiluminescence and trapping experiments. **Applied Catalysis A: General**, v 293, p 120–128, 2005.
- WILSON, K.; LEE, A. F.; Rational design of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v 2, p 884-897, 2012.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA K. G. Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. **Interface Science and Technology**, v 1, p 2, 2004.
- YAMANAKA, S.; ANDO, K.; OHASHI, M.; New Anion Exchangeable Layered Mixed. Basic Salt, $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{OAc})_{2x}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v 371, p 131-142, 1995.
- YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S.; Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v 360, p 163-170, 2009.
- ZAVOIANO, R.; BIERJEGA, R.; PAVEL, O. D.; CRUCEANU, A.; ALIFANTI, M. Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**, v 286, p 211–220, 2005.
- ZENG, H. Y.; FENG, Z.; DENG, X.; LI, Y. Q.; Activation of MgAl hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v 87, p 3071 3076, 2008.
- TAIBI, M.; AMMAR, S.; JOUINI, N.; FIEVET, F.; Layered nickel–cobalt hydroxyacetates and hydroxycarbonates: Chimie douce synthesis and structural features. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v 67, p 932-937, 2006.

7 APÊNDICE 1 – RELAÇÃO DE DISCIPLINAS CURSADAS

Código	Disciplina	Professor	Cred.	Nota	Ano/sem.
TEM 101	Termodinâmica de materiais	Carlos Itsuo Yamamoto	4	A	2013/2
TEM 711	Simulação e controle de sistemas físicos	José Viriato Coelho Vargas	4	A	2013/2
TEM 102	Seminários	Fernando Wypych	2	B	2014/1
TEM 100	Ciência dos Materiais	Carlos Mauricio Lepienski	4	B	2014/1
TEM 742	Prática de Docência I	Carlos Itsuo Yamamoto	2	A	2014/1
TEM 743	Prática de Docência II	Carlos Itsuo Yamamoto	3	A	2014/2

Disciplinas cursados em outros programas

Disciplina	Programa	Cred.	Nota	Ano/sem.
Fenômenos de Transporte	FURB- SC	3	A	2011/1
Termodinâmica Aplicada	FURB- SC	3	A	2011/1
Cinética e reatores químicos	FURB- SC	3	B	2011/1
Medidas e Métodos Experimentais em Engenharia Química	FURB- SC	3	A	2011/2
Modelos e Métodos Matemáticos em Engenharia Química	FURB- SC	3	B	2011/2
Combustíveis: fontes tradicionais e alternativas	FURB- SC	3	A	2011/2
Docência no ensino superior: organização do trabalho docente	FURB- SC	1	B	2011/2

8 APÊNDICE 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos:

- 1- COLOMBO, K.; MARUYAMA, S.; YAMAMOTO, I. C.; WYPYCH, F.; “Intercalation of molybdate ions into Ni/Zn layered double hydroxide salts: synthesis, characterization, and preliminary catalytic activity in methyl transesterification of soybean oil”, Aceito para Journal of the Brazilian Chemical Society, 2016.
- 2- COLOMBO, K.; YAMAMOTO, I. C.; WYPYCH, F.; $M^{+2}_3Zn_2(OH)_8(CH_3COO)_2.nH_2O$ (M^{+2} = Ni, Co and Cu) as catalysts for the synthesis of fatty methyl esters, em redação.
- 3- COLOMBO, K.; PAIVA, E.M.; YAMAMOTO, I. C.; WYPYCH, F.; Intercalation of molybdate and tungstate anions into Ni/Zn layered double hydroxide salts and use as catalysts for the synthesis of fatty methyl esters – A kinetic study, em redação.

Patentes:

- 4- YAMAMOTO, C. I.; WYPYCH, F.; COLOMBO, K. HIDROXISSAIS DUPLOS LAMELARES COMO CATALISADORES SÓLIDOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170125920, Universidade Federal do Paraná, Depósito: 13/06/2017

Participação em eventos científicos:

- 5- COLOMBO, K.; MARUYAMA, S.; YAMAMOTO, I. C.; WYPYCH, F.; Synthesis, characterization and catalytic activity of MoO_4^{2-} intercalated Zn/Ni layered double hydroxide salt. **XV Encontro da SBPMat- Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais**, Campinas - SP, de 25 a 29 de setembro de 2016, apresentação de pôster.
- 6- COLOMBO, K.; BARROS, C. A. A.; LENDER, L., YAMAMOTO, I. C.; Produção de biodiesel por transesterificação com catálise heterogênea utilizando cao como catalisador em reator contínuo com recirculação. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Fortaleza - CE, de 25 a 29 de setembro de 2016, apresentação de pôster.

- 7- COLOMBO, K.; MARUYAMA, S.; BARROS, C. A. A.; YAMAMOTO, I. C.; WYPYCH, F.; Intercalação de ânions molibdato em hidróxidos duplos lamelares do sistema mg/al: síntese e caracterização. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Fortaleza - CE, de 25 a 29 de setembro de 2016, apresentação de pôster.
- 8- COLOMBO, K.; MARUYAMA, S.; YAMAMOTO, I. C.; WYPYCH, F.; Avaliação da atividade catalítica de compostos lamelares em reações de transesterificação em meio heterogêneo para produção de biodiesel. **6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, Natal - RN, de 22 a 25 de novembro de 2016, apresentação de pôster.
- 9- SANTOS, J.; COLOMBO, K.; YAMAMOTO, I. C.; Síntese e caracterização de compostos lamelares com potencial atividade catalítica na produção de biodiesel. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Carlos- SP**, de 16 a 19 de julho de 2017, apresentação oral.